CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMACEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. VIII. JAHRGANG.

NEBST SYSTEMATISCHER INHALTS-UEBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1877.

Systematisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Allgemeines.

Gase.

Flüssigkeiten.

Wärme.

Elektricität.

Licht.

Apparate

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Metalloide.

Sauerstoff.

Schwefel.

Selen.

Tellur.

Chlor.

Jod.

Brom.

Fluor.

Stickstoff.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Alkohole.

Säuren.

Aether.

Einwerthige Phenole.

Zweiwerthige Phenole.

Dreiwerthige Phenole.

Vierwerthige Phenole.

Chinone.

Alkohole.

Aether.

Aldehyde.

Säuren.

Ketone.

Mercaptane.

Metallorganische.

Amine, Amide, Imide, Nitrile, Phosphine etc.

Cyanverbindungen.

Kohlensäurederivate.

Styrolgruppe.

Phenyl-Acetylengruppe.

Diphenylgruppe.

Indigogruppe.

Terpene und Campher.

Naphtalingruppe.

Phenanthren- und Anthracengruppe.

Weniger bekannte Körper.

V. Physiol., medicin. und pharmac. Chemie.

Allgemeines.

Pflanzenchemie.

Pflanzenbestandtheile.

Pflanzenphysiologie.

Agriculturchemie.

Thierchemie.

Bestandtheile des Thierkörpers.

Thierphysiologie.

Thierzucht.

Conservirung von Nahrungsmitteln etc.

Medicinische Chemie.

Hygieine.

Pharmaceutische Chemie.

VI. Mineralog. u. geolog. Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Krystallographisches.

Specielle Mineralogie.

Geologische Chemie.

Allgemeines.

Gesteine.

Anthracide und Fossilien.

Wasser.

Luft und Gase.

Meteoriten.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines, Reagentien und Apparate.

Elementar-, Gas- und Wasseranalyse.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Metalle.

Analyse organ. Verbindungen.

VIII. Technische Chemie.

Allgemeines, Apparate, Maschinen.

Metalloide.

Alkalien, Glas, Salze.

Metallurgie.

Allgemeines.

Eisen.

Uebrige unedle Metalle.

Edle Metalle.

Verarbeitung der Metalle.

Thonwaaren, Cämente, Kitte, Baumaterialien.

Zuckerfabrication.

Producte der Gährung.

Branntweinbrennerei.

Weinbereitung.

Bierbrauerei.

Nahrungsmittel.

Färberei.

Allgemeines, Beizmittel.

Bleichen und Färben.

Theerfarbstoffe.

Pflanzen- und Thierfarbstoffe.

Mineralfarben.

Anstrichfarben und Lacke.

Photographie.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Petroleum.

Kohlenproducte.

Gasfabrication.

Heizung.

Beleuchtung.

Zünd- und Sprengstoffe.

Fette.

Faserstoffe.

Leder und Gerberei.

Verschiedenes.

Verfälschung.

Diverse technische Notizen.

Statistisches.

№ 1. Chemisches 3. Januar 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Mach, Ueber die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Explosionsschallwellen.* 1. Wenn zwei von den Punkten A, B einer berussten Platte ausgehende ungleichzeitig erregte Explosionswellen interferiren, geben sie einen hyperbelartigen Interferenzstreifen. Betrachtet man aber A, B als Brennpunkte, so nimmt die Differenz der Radienvectoren mit dem Wachsen der Radien ab. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird also im Verlaufe der Bewegung kleiner und nähert sich bald der gewöhnlichen Schallgeschwindigkeit. — 2. Durch einen Fallapparat mit einem zweitheiligen Hammer werden zwei Zündhütchen an den beiden Enden eines Kanales ungleichzeitig (mit einer voraus bestimmten Zeitdifferenz) abgebrannt. Aus der Verschiebung des Interferenzstreifens an der berussten Innenwand des Kanales ergaben sich Geschwindigkeiten über 700 Mtr. auf einer Strecke von 50 Cmtr. Bei schwächeren Explosionen oder längeren Strecken waren die Geschwindigkeiten kleiner. — 3. Eine Pistolenkugel, von nachträglich bestimmter Geschwindigkeit, löst auf zwei Stationen, also mit messbarer Zeitdifferenz zwei elektrische Entladungen aus. Aus der Verschiebung des betreffenden Interferenzstreifens ergiebt sich eine Geschwindigkeit von ca. 400 Mtr. — 4. Wenn bei der Versuchsanordnung 3 der erste Funke als Wellenfunke, der zweite als Beleuchtungsfunke im Schlierenapparate figurirt, so ergeben sich für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenschlieren fast dieselben Werthe wie sub 3. Die Russstreifen und die Wellenschlieren dürften also durch denselben Process hervorgebracht werden. — 5. Eine Metallscheibe wird durch ein grosses Schwungrad in Rotation versetzt, mit 64 Umdrehungen in der Secunde. Eine Seite der Scheibe ist geschwärzt bis auf eine glänzende Curve. Wählt man einen Radius r der Scheibe als Axe, den Mittelpunkt als Pol eines Polarcoordinatensystemes, so ist der Radiusvector der in sich zurücklaufenden Curve $\varrho = a + b \sin(2\varphi)$, wenn φ der Winkel ist, den r und ϱ einschliessen. Ein Punkt der Curve kommt durch einen Schirm mit einem radialen Spalte zum Vorschein und repräsentirt beim Rotiren der Scheibe eine Sinusschwingung, die in dem Spiegel einer Unterbrechungsgabel von 128 Schwingungen sich als Ellipse zeigt, wenn die Umdrehungszahl genau 64 ist. Denkt man sich nun vor zwei Punkten A, B, deren Verbindungslinie eine kurze Sehne der Scheibe vorstellt, Elektroden I, II angebracht und lässt einen Funken von I auf den Punkt A der Scheibe u. von B auf II zurück überspringen, so entsteht auf der berussten Scheibe ein Streifen, der die Sehne AB senkrecht durchschneidet und der näher an A liegt, wenn die Scheibe von A nach B rotirt. Die Streifenverschiebungen ergeben hier ebenfalls Geschwindigkeiten von 400 Mtr. und darüber. (Wien. Anz. 1876. 193.)

Fr. C. G. Müller, *Bestimmung des spec. Gewichtes der Gase als Vorlesungsversuch.* Vf stellt innerhalb eines mit ausgezogener Röhre versehenen Glaskolbens durch Sieden von Wasser (oder besser von verdünnter Schwefelsäure) ein Vacuum her, schmilzt die Oeffnung zu, lässt abkühlen, wägt, bricht dann die Spitze ab und wägt nach dem Einströmen von Luft abermals, woraus sich das Gewicht der Luft ergiebt. — Ferner wird ein tarirter Literkolben mit trocknem Wasserstoff gefüllt, worauf eine zweite Wägung durch Subtraction

des Gewichtsverlustes von dem Gewichte eines Liters Luft das Gewicht des Wasserstoffes ergiebt. Hiernach lassen sich nun die relativen Gewichte der anderen Gase ohne Weiteres finden, indem man den Kolben mit diesen füllt und die Ergebnisse der Wägung mit dem Wasserstoffgewichte vergleicht. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1626.)

A. W. Clayden und **Ch. T. Heycock**, Ueber das *Indiumspectrum*. (Philos. Magaz. [5] **2**. 387.)

Reb. Muencke, *Bürettenstativ*. (Pol. J. **222**. 465.)

2. Allgemeine Chemie.

N. Flavitzky, *Formel für die Siedetemperatur homologer Kohlenwasserstoffe*, aus der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1607.)

J. Setschenow, Ueber die *Absorption der Kohlensäure durch Schwefelsäure und deren Gemische mit Wasser*. (Bull. de l'acad. d. sc. de St.-Pétersb. **22**. 102.)

Berthelot und **Louguinine**, *Thermische Untersuchungen über die Phosphorsäure*. (Ann. Chim. Phys. [5] **9**. 23; C.-Bl. 1876. 25.)

V. Meyer, *Vorlesungsversuch zur Demonstration der Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze*. Vf. hängt einen gewöhnlichen Lampencylinder, welcher im Innern nahe an seinem unteren Ende ein Drahtnetz querüber ausgespannt enthält, zwischen den Armen der Wagschale so auf, dass ein kurzes Stück Stearinkerze darunter gestellt und entzündet werden kann. Auf das Drahtnetz bringt man einige grosse Stücke festen Aetznatrons, tarirt die Wage und entzündet die Kerze, worauf alsbald die Schale mit dem brennenden Lichte sinkt. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1666.)

R. Böttger, *Farbenverwandlung gewisser Doppeljodide*. Diese von Meusel beobachtete Farbenverwandlung bringt Vf in folgender Weise als Vorlesungsversuch zur Anschauung: Ueberzieht man die Aussenseiten zweier kleiner aus dünnem Weissbleche gefertigter Becher, und zwar die Aussenseite des einen Bechers mit gelbem Quecksilberjodid-Jodsilber (unter Zuhülfenahme von etwas Dammarharzfirnisse) u. die Aussenseite des anderen Bechers mit dem prachtvoll roth aussehenden Quecksilberjodid-Kupferjodür, und füllt dann diese so vorgerichteten Becher mit Wasser von ca. 70—80° C., so sieht man die gelbe Farbe des einen Bechers ins tief Orangefarbene und die rothe Farbe des anderen Bechers in eine schwärzlichbraune Nuance übergehen. Entleert man schnell die Becher und füllt sie mit Wasser von gewöhnlicher mittlerer Temperatur, so kommt blitzschnell die ursprüngliche Farbe derselben wieder zum Vorscheine. Auf diese Weise lässt sich, da einer Ueberhitzung hier vorgebeugt ist, dieser interessante Farbenwandlungsversuch willkürlich oft wiederholen. (N. Rep. Pharm. **25**. 626.)

4. Organische Chemie.

Hemilian, Ueber einen *neuen Kohlenwasserstoff aus den höchst siedenden Fractionen von amerikanischem Petroleum*. Derselbe („*Petrocen*") krystallisirt aus siedendem Benzol in glänzenden gelben Blättchen, ist fast unlöslich in Weingeist und Aether, schmilzt oberhalb 300° und sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen. Verdünnte Salpetersäure und Chromsäure oxydiren ihn zu einem in den bekannten Lösungsmitteln unlöslichen braunen Pulver, welches unter Zersetzung sublimirt; conc. HNO_3 liefert Nitroderivate, Brom wirkt unter HBr-Entwickelung ein; in conc. Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Das Ba-, sowie das Pb-Salz der gebildeten Sulphosäure sind in Wasser vollkommen unlöslich. Keine von den bisher untersuchten Reactionen hat zu krystallinischen Producten geführt, so dass der Kohlenwasserstoff nicht vollkommen sicher als homogenes chemisches Individuum angesprochen werden kann. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1604.)

A. Buttlerow, Ueber die *Einwirkung von Trimethylcarbinol auf verdünnte Schwefels.* Durch Erwärmen dieses Gemenges auf 100° erhielt man *Diisobutylen* als farblose, leicht bewegliche, schwach nach Petroleum riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 102,5° (vergl. 1876. 147). Die Jodwasserstoffverbindung liefert mit Ag_2O einen bei 146,5—147,5° siedenden Oktylalkohol, von campherähnlichem, an Pentamethyläthol erinnerndem Geruche, welcher hartnäckig Wasser zurückhält (wahrscheinlich bildet sich ein schwer zersetzliches Hydrat); bei 20° erstarrt der Alkohol zu einer weissen krystallinischen Masse. Mit CrO_3 und Metaphosphorsäure oxydirt liefern der Kohlenwasserstoff und der Alkohol identische Producte: CO_2, Aceton, Trimethylessigsäure, Essigsäure, eine Säure $C_8H_{16}O_2$ und einen ketonartigen Körper, $C_7H_{14}O$. Darauf gestützt giebt Vf. dem Diisobutylen und dem Diamylen folgende Structurformeln:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH-C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH-CH_2-C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Die Säure $C_8H_{16}O_2$ entsteht aus Diisobutylen, entsprechend der Isobuttersäure beim Oxydiren von Trimethylcarbinol. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1605.)

Klimenko, *Oxydation von Propylalkohol mit Salpetersäure* nach Debus. Hierbei wurden als Hauptproducte Essigsäurepropyläther, Kohlensäure u. Oxalsäure erhalten. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1604.)

A. Popoff und **Vassilieff,** *Identität der Oxyheptylsäure Helm's* (1875. 690) *mit der Säure von N. Ley* (beide aus Bromheptylsäure, siehe N. Ley „Ueber die Oxydation der secundären α-Oxysäuren", Warschau 1876). Da nach Ley in letzterer Säure die Hydroxylgruppe zunächst der Carboxylgruppe steht, so nehmen die Vff. an, dass beim Bromiren von Heptyls. bei 100° (Ley) sowohl, als auch bei 140–160° (Helms und die Vff.) das Bromatom zunächst der Carboxylgruppe in das Molekül eintritt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1605.)

A. Saytzeff macht auf einige Unregelmässigkeiten zwischen den *Siedepunkten der früher beschriebenen Alkohole und Essigsäureäther* sowohl unter einander als auch im Vergleiche zu dem Di- und Trimethylcarbinol und deren Essigsäureäther aufmerksam. Von den chemischen Eigenschaften hebt er besonders hervor, dass das zur Charakteristik der primären, secundären und tertiären fetten und aromatischen Alkohole dienende Verhalten derselben bei der Oxydation an den ungesättigten Alkoholen keine Bestätigung findet. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1602.)

J. Kanonnikoff und **M. Saytzeff,** Ueber *Darstellung von Allyljodid aus Glycerin.* Hierbei leitet man zweckmässig sowohl bei der Bereitung selbst als auch beim Destilliren der Producte einen Kohlensäurestrom durch die Apparate, um öfters vorkommenden Explosionen vorzubeugen. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1602.)

A. Pavloff erhielt bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die *Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen auf Säurechloride* (1876. 770) 2 Oxyde: $C_{10}H_{18}O$ (Sdp. 189 bis 191°) durch Einwirkung von Isobutyrylchlorid auf Zinkmethyl — und $C_{12}H_{22}O$ (Siedep. 217 bis 219°) durch Einwirkung von Isovalerylchlorid auf Zinkmethyl. Sowohl letztere als auch die früher beschriebenen Oxyde verbinden sich leicht mit Haloidwasserstoffsäuren. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1606.)

A. Orlowski, Einwirkung von *Cyansilber auf Dibromäthylbromür* ($C_2H_3Br_3$, Siedepkt. 185—186°, nach Tawildaroff aus $C_2H_4Br_2$ [1874. 446] dargestellt). Hierbei entstand die Doppelverbindung $C_2H_3(CN)_3(AgCN)_3$ in gelblichen, in Alkohol löslichen Blättern; die ätherische Lösung setzt unter Zersetzung Cyansilber ab, die abgehobene Lösung hinterlässt nach Vertreiben des Aethers eine dickliche Masse, welche über H_2SO_4 krystallinisch erstarrt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1605.)

E. Idanow, Ueber *Diäthylmethylessigsäure, ein neues Isomeres der Oenanthylsäure.* Man kennt bis jetzt zwei Säuren, welche ein tertiäres Alkoholradical einschliessen, die Trimethylessigsäure von Butlerow, $C_5H_{10}O_2$, und die Dimethylessigsäure von Wischnegradsky, $C_6H_{12}O_2$. Vf. hat eine dritte Säure dieser Art von der Formel $C_7H_{14}O_2$ gewonnen, indem er auf das Jodür des Diäthylmethylcarbinols das Doppelsalz $Hg(CN)_2,2KCN$ einwirken liess. Das hierdurch erhaltene Cyanür wurde mit rauchender Salzsäure auf 120—140° in geschlossenen Röhren 8 Tage lang erhitzt, das Product destillirt und mit Kalilauge gewaschen. Die so erhaltene wässerige alkalische Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das organische Salz löste. Durch Abdampfung des Alkohols wurde letzteres in festem Zustande gewonnen und dann durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. So erhielt man eine ölige, von Jod etwas gefärbte Flüssigkeit, welche durch molecularis Silber gereinigt wurde. Die über wasserfreiem Glaubersalze und dann Phosphorsäureanhydrid getrocknete freie Säure destillirt bei 207—208°, und die Analysen des Silber- und Barytsalzes führen zu der Formel der Diäthylmethylessigsäure, $C(C_2H_5)_2(CH_3)(COOH)$. Dieselbe ist eine ölige, farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruche, welche bei —20° noch nicht erstarrt. Von dieser Säure wurden das Kalium-, Silber-, Zink- und Bariumsalz dargestellt. Das rohe Cyanür, aus welchem die Säure gewonnen wurde, scheint auch eine kleine Menge von dem entsprechenden Carbylamin zu enthalten; bei der Behandlung mit Salzsäure entsteht immer eine geringe Menge von einem öligen flüchtigen Alkali, welches ein Hexylamin mit dem Radical des Diäthylmethylcarbinols ist. (Bull. de l'acad. de St.-Pétersb. **22.** 170.)

J. Kanonnikoff und **M. Saytzeff,** *Darstellung von Essigsäureanhydrid.* Die Vff. erhalten dasselbe durch Einwirkung von Acetylchlorid auf krystallisirte Essigsäure. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1602.)

Klimenko, Ueber *Fleischmilchsäure.* Vf. hat in Uebereinstimmung mit Erlenmeyer's Angaben aus fleischäthylenmilchs. Zink durch Zersetzen mit Alkohol nicht das schwierig krystallisirende, in Alkohol leicht lösliche Zinksalz der Fleischmilchsäure von Wislicenus erhalten; doch hat er das erwähnte Salz aus gewöhnlichem milchsauren Zink mittels Alkohol dargestellt. Die Bildung dieses Salzes ist nach dem Vf. durch eine Beimengung von Milchsäureanhydrid (welches unkrystallinische Salze liefert) bedingt, oder durch Mangel an der entsprechenden Wassermenge, welche zur Bildung eines krystallinischen Salzes von bestimmtem Krystallwassergehalte nöthig ist. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1604.)

A. und **M. Saytzeff,** Ueber die *Diallyloxalsäure.* Forts. von 1876. 195. Das Bleisalz mit $2H_2O$ krystallisirt monoklinoëdrisch, scheidet sich aus erwärmten Lösungen in Oeltropfen aus, schmilzt unter 100° und giebt nur schwer das Wasser ab. Das zerfliessliche Natriumsalz bildet zu Büscheln vereinigte Nadeln, das Ammoniaksalz feinfaserige Krystalle, die Ca-, Ba-, Zn-Salze Häutchen aus feinen Nadeln. Als Hauptoxydationsproduct der Säure tritt ein Harz nebst wenig CO_2 auf; mit Brom liefert sie ein Tetrabromid in Nadeln; das Diallylketon konnte nicht erhalten werden. Bei Einwirkung von PCl_3 auf Diallyloxalsäureäther entweicht HCl, doch regenerirt das Product mit Wasser zusammengebracht Diallyloxalsäure. Vf. ist der Ansicht, dass sich anfänglich ein Phosphorigsäureäther bilde. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1601.)

A. Orlowski, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure.* Hierbei entstehen bei Abwesenheit von Wasser Mono- u. Dibrombernsteinsäure. Bei Anwendung wässeriger Bernsteinsäure tritt als Nebenproduct ein Oel ($C_2H_3Br_3$ nach Carius) auf, welches Vf. als ein Gemenge $C_2HBr_5 + C_2H_2Br_3 + CHBr_3 + C_2H_2Br_4$ erkannt hat. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1604.)

H. Brunner, Ueber die *Pflanzensäuren des Weines.* In der Schweiz. Wochenschr. für Pharm. findet sich ein Resumé der vom Vf. und R. Brandenburg veröffentlichten Abhandlung über das Vorkommen von Bernsteinsäure im unreinen Traubensafte (S. 612). Am Schlusse dieses mit St. unterzeichneten Resumé heisst es: „Hierbei fällt uns nur auf, dass die Bernsteinsäure das letzte Glied dieser Kette von reducirenden Einwirkungen des Vegetationsprocesses und des Lichtes wäre, während sie also nur in unreifen Trauben gefunden wurde und zwar in einem relativ frühen Entwickelungsstadium, während die der Kohlensäure näher in der Reihe stehende Weinsäure auch noch und bekanntlich in nicht sehr geringen Mengen in reifen Trauben sich findet. In dieser Richtung scheint uns die Sache noch nicht klar zu liegen."

Ein Factum ist es, dass Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Glykolsäure und Oxalsäure sich neben Weinsäure in unreifen Trauben finden. Es drängt sich nun die Frage auf: wie bilden sich diese Säuren? Sie könnten entweder durch directen Aufbau der Moleküle in der Pflanze entstehen, oder aber ihre Bildung ist theils eine directe, theils eine indirecte, eine Derivatbildung; letztere mit den im Laboratorium gemachten Erfahrungen Hand in Hand gehend, scheint die wahrscheinlichere und Vf. gab, diese Ansicht entwickelnd, in den Berl. Bericht. nachstehendes Schema, welches vom hypothetischen Kohlensäurehydrat ausgehend, die allmälige Umwandlung der Kohlens. in andere Pflanzensäuren, unter dem reducirenden Einflusse des Lichtes, veranschaulichen sollte.

$$\underset{\text{Kohlensäure}}{2(CH_2O_3)} + H_2 = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + 2H_2O; \qquad 2(C_2H_2O_3) + H_2 = \underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6};$$

$$C_2H_2O_4 + H_2 = \underset{\text{Glyoxylsäure}}{C_2H_2O_3} + H_2O; \qquad C_4H_6O_6 + H_2 = \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} + H_2O;$$

$$C_2H_2O_3 + H_2 = \underset{\text{Glykolsäure}}{C_2H_4O_3}; \qquad C_4H_6O_5 + H_2 = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4} + H_2O$$

Diese Stufenfolge wird durch eine Reihe chemischer Betrachtungen unterstützt. Ameisensäure und Oxalsäure sind bekanntermaassen die ersten Reductionsproducte der Kohlensäure; lässt man auf Oxalsäure in der Form von Aethyloxalat weiter reducirende Agentien, z. B. Wasserstoff, einwirken, so bildet sich, wie Verf. es schon im Jahre 1870 veröffentlichte, zuerst Glyoxylsäure und aus dieser letzteren, je nachdem zu ein, zwei oder drei Molekülen sich ein Mol. Wasserstoff addirt, Glykol-, Wein- oder Desoxalsäure, nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Glyoxylsäure}}{C_2H_2O_3} + H_2 = \underset{\text{Glykolsäure}}{C_2H_4O_3}$$

$$2\,C_2H_2O_3 + H_2 = \underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6}$$

$$3\,C_2H_2O_3 + H_2 = \underset{\text{Desoxalsäure.}}{C_6H_8O_9}$$

Die Umwandlung der Oxalsäure und der Glyoxylsäure in Glykolsäure durch Wasserstoff ist längst bekannt; die Bildung von Weinsäure aus Glyoxylsäure durch dieselbe Reaction ist im J. 1873 von Debus erwiesen worden; man weiss ferner seit langem, dass Weinsäure mit grosser Leichtigkeit durch reducirende Agentien zuerst in Aepfelsäure und sodann in Bernsteinsäure übergeführt wird und scheint mir daher, angesichts dieser Thatsachen, keine Deduction einfacher als diejenige, dass in der Pflanze dieselben successiven Reactionen sich vollziehen, dass also die in den Trauben enthaltene Aepfel- und Bernsteinsäure Derivate von vorher gebildeter Weinsäure sind, und dass die Weinsäure unter dem Einflusse des Lichtes in den chlorophyllhaltigen Zellen aus Kohlensäure u. Wasser gebildet wird, Glykol-, Glyoxyl- und Oxalsäure als Zwischenglieder habend.

Von grossem Interesse erschien es von Anfang an zu untersuchen, ob die verschiedenen

Säuren sich theilweise nicht gleichzeitig im Traubensafte nachweisen lassen. Verf. und Brandenburg haben die Untersuchung in dieser Richtung begonnen, aber, wie bereits mitgetheilt, noch nicht vollendet. So weit sie es bis jetzt beurtheilen können, scheinen die schwerlöslichen Salze, welche den grössten Theil der gewonnenen Salzmenge bilden, ausser Weinsäure noch Aepfel- und Glykolsäure zu enthalten; Glyoxylsäure konnten sie in dieser ersten Partie nicht nachweisen. Sie haben dieses Jahr neue Mengen ganz junger, unmittelbar nach dem Verblühen gepflückter Trauben in den Bereich ihrer Untersuchung gezogen und es scheint diesmal gelungen, Glyoxylsäure nachzuweisen, da man ein Kalisalz erhielt, das sich qualitativ ganz wie ein Glyoxylat verhält. Dass die Bernsteinsäure als letztes Glied der Kette von reducirenden Einwirkungen des Vegetationsprocesses und des Lichtes angeführt wurde, ist sehr wohl begründet, weil nach dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens sie in der That das letzte Glied ist, welches man mit chemischen Reactionen verfolgen kann; vielleicht dass spätere Untersuchungen, was sogar sehr wahrscheinlich ist, Aufschluss über das weitere Schicksal der Bernsteinsäure geben werden. Noch wissen wir so viel wie nichts über die Entstehung der Kohlehydrate, z. B. des Zuckers, die wohl in naher Beziehung zu den Fruchtsäuren stehen und deren Bildung möglicherweise aus dieser sich ergiebt und mit Abnahme des Säuregehaltes Zunahme von Kohlehydraten Hand in Hand geht.

Das Vorkommen der Bernsteinsäure in unreinem Traubensafte hat im Grunde nichts Befremdendes. Es ist bekannt, dass im Weine sich neben Weinsäure stets Bernsteinsäure findet, und es ist ein Irrthum, den Säuregehalt des Weines lediglich auf Weinsäure zu beziehen, die Bernsteinsäure nur als secundäres Gährungsproduct zu betrachten. Berthelot und Fleurien haben bereits im J. 1863 nachgewiesen, „dass die feine Reaction des Weines nur zum kleinsten Theile von Weinstein herrührt und dass die daneben vorhandene freie Säure gewöhnl. nicht Weinsäure, sondern hauptsächlich Bernsteinsäure ist, nach Béchamp finden sich auch Essigsäure und andere wenig bekannte organ. Säuren darin.“ Berthelot und Fleurien fanden im Liter Wein nur 0,5 Grm. Weinsäure, dagegen 1,5 Grm., also das Dreifache, Bernsteinsäure. Diese Thatsache, sowie diejenige des Vorkommens der Bernsteinsäure in unreifem Traubensafte lässt annehmen, dass die im Weine enthaltene Bernsteinsäure ihren Ursprung nicht einzig und allein der alkoholischen Gährung verdankt, sondern dass sie wie die Weinsäure ein Vegetationsproduct ist. — Versuche, experimentell diesen Schluss nachzuweisen, hat Vf. eingeleitet. (Schweiz. Wochenschr. für Pharm. 1876. No. 31; Pharm. Centralh. **17.** 386.)

W. Markownikoff, Ueber die *vier theoret. möglichen Pyroweinsäuren.* (Vgl. 1876. 548.) Die gewöhnliche Pyroweinsäure (Methylbernsteinsäure) geht bei der Destillation in ihr Anhydrid über, die normale destillirt fast unzersetzt, während Aethylmalonsäure und Dimethylmalonsäure unter Kohlensäureabspaltung in Buttersäure und Isobuttersäure übergehen. Bezüglich der Schmelzpunkte von Isomeren bemerkt Vf., dass dieselben im Allgemeinen mit wachsender Zahl Seitenketten im Moleküle steigen.

Verf. ist der Ansicht, dass die *Mesaconsäure* als polymere Citraconsäure anzusprechen sei. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1603.)

A. Orlowsky, Ueber *Aethenyltricarbonsäure.* Monobrombernsteinsäureäthyläther, eine nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruche, liefert mit Cyankalium einen öligen, nach Zwiebeln riechenden Aether, $C_2H_3(CN)(CO_2C_2H_5)_2$. Mit Salzsäure wurde aus demselben die freie Säure abgeschieden und letztere durch alkoholische Kalilösung in der Wärme in Tricarbonsäure von der Formel $C_2H_3(CO_2H)_3$ übergeführt. (Ber Chem. Ges. **9.** 1604.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe,** Ueber die *vereinigte Wirkung von Jod und Aluminium auf Aether und zusammengesetzte Aether.* (Journ. Chem. Soc. 1876 II. **30.** 357; C.-Bl. 1876. 627.)

H. Fudakowski, Ueber die *Einwirkung von übermangansaurem Kali auf eine neutrale Dulcitlösung.* Hierbei wurde ein Zucker erhalten, welcher, optisch indifferent, in seinen reducirenden Eigenschaften sich den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ anschliesst. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1603.)

H. Backunts und **R. Otto,** *Directe Ueberführung der Nitrile in zusammengesetzte Aether.* Lässt man auf eine Lösung der Nitrile in absolutem Alkohole Salzsäuregas einwirken, so werden sie leicht und glatt in zusammengesetzte Aether übergeführt. Noch leichter gelingt diese Ueberführung mittels Schwefelsäure. Vff. haben auf diese Weise aus Acetonitril Essigsäureäthyläther, aus Propionitril Propionsäureäthyläther und aus Benzonitril Benzoësäureäthyläther dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1590.)

H. Backunts und **R. Otto,** Ueber die *Einwirkung von Basen auf die gechlorten Acetonitrile.* Die Einwirkung von Basen auf die Chlorsubstitute des Acetonitrils ist bislang noch nicht Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Beim Kochen von Monochloracetonitril mit Kalkmilch entsteht Glykolsäure, Dichloracetonitril wird unter denselben Bedingungen in Dichloressigsäure, Trichloracetonitril in Chloroform und Kohlensäure übergeführt. Beim Kochen mit Kalilauge resultiren aus Monochloracetonitril und Trichlor-

acetonitril dieselben Zersetzungsproducte wie beim Kochen mit Calciumhydroxyd, wogegen auf Trichloracetonitril Kaliumhydroxyd tiefer eingreifend reagirte. Vff. werden demnächst über die dabei entstehenden Zersetzungsproducte, sowie über das Verhalten gechlorter Acetonitrile gegen Wasser, Silberoxyd u. Ammoniak berichten. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1591.)

H. Backunts und **R. Otto**, Ueber *α-Monochlorpropionitril.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1592.)

H. Backunts und **R. Otto**, Zur Constitution des aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor entstehenden flüssigen *Dichlorpropionitrils.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1593.)

H. Backunts, Ueber die *Einwirkung von Chlor auf Acetonitril.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1594.)

H. Fudakowski, Weitere Bemerkungen über die bei *Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Lactose* erhaltenen *zwei Zuckerarten: Lactoglykose und Galactose.* (Forts. von 1876. 179.) Ausser den verschiedenen Schmelzpunkten (70° u. 115°) unterscheiden sie sich in Folgendem: 1 Mol. Lactoglykose reducirt 5 Mol. Kupfervitriol, 1 Mol. Galactose blos 4 Mol. Kupfervitriol. Galactose krystallisirt aus Alkohol (98 p. c.) ohne Krystallwassergehalt. Aus Lactoglykose erhält man Glykon- und Zuckers., aus Glykonsäure Weinsäure; Galactose liefert Schleimsäure. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1602)

H. Fudakowski, Bei *Verdauung von Leinsamenschleim mit künstlichem Magensafte* erhielt Vf. einen Zucker, welcher keine Schleimsäure lieferte. In Uebereinstimmung mit Lüxinger erhielt er eine Zuckerart bei Verdauung von Arabinsäure aus rechtsdrehendem Gummi mit künstlichem Magensafte; in diesen Versuchen findet der Einfluss von Pepsin bei der Zuckerbildung im Organismus eine Bestätigung. Doch konnte Verf., im Widerspruche mit Lüxinger, keinen unmittelbaren Einfluss des Pankreasfermentes auf Gummi beobachten. Der Grund dieses Widerspruches ist in der ungenauen Untersuchungsweise ersteren Forschers zu suchen, da Verf. gefunden hat, dass beim Sieden das Seignettesalz der Fehling'schen Lösung ohne Zusatz Gummi in Zucker überführt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1602.)

A. Girard, Ueber *Hydrocellulose.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 116; C.-Bl. 1876. 83.)

Berthelot, Ueber das *Rotationsvermögen des Styrols.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 53; C.-Bl. 1876 324.)

R. Schiller und **R. Otto**, Eine *neue Darstellungsweise der Benzolsulphinsäure und Paratoluolsulphinsäure.* Die Benzolsulphinsäure (benzylschweflige Säure) wurde im J. 1860 von Kalle (1860. 994; 1862. 79) dargestellt, indem er eine ätherische Lösung des Chloranhydrids der Benzolsulphonsäure auf Zinkäthyl einwirken liess. Die Verff. haben gefunden, dass die Säure ebenfalls entsteht, wenn man das Chlorid der Benzolsulphonsäure mit Zink behandelt, wobei ein einfacher Austausch des Chlors durch Zink eintritt:

$$2\,C_6H_5SO_2Cl + Zn = (C_6H_5SO_2)_2Zn + ZnCl_2.$$

In analoger Weise entsteht auch die Paratoluolsulphinsäure aus Paratoluolsulphonchlorür und Zink. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1584.)

R. Schiller und **R. Otto**, Zur *Darstellung des Benzol- und Paratoluolsulphhydrates.* Nach Vogt stellt man das Benzolsulphhydrat durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Benzolsulphonsäurechlorid dar. Bessere Ausbeute erhält man unter Anwendung des benzolsulphinsauren Salzes (erhalten durch Behandlung des Chlorids mit Natriumamalgam etc.) Die Verff. haben letztere Methode von Neuem geprüft und deren Brauchbarkeit der älteren Methode gegenüber nachgewiesen, nachdem man mit der grössten Leichtigkeit mittels Zink von den Chloranhydriden der Sulphonsäuren zu Salzen der Sulphinsäuren gelangen kann (siehe vor. Mittheil.), sowohl bei Darstellung des Benzolsulphhydrates als auch bei der des Paratoluolsulphhydrates. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1587.)

R. Schiller und **R. Otto**, Erklärung der *Entstehung von Benzol- und Paratoluoldisulphid* bei der Reduction der Chloranhydride der Sulphonsäuren des Benzols resp. Toluols mittels Zink und Schwefelsäure. — *Einwirkung der Sulphinsäuren des Benzols und Toluols auf die Sulphhydrate derselben. (Neue Bildungsweise des Benzol- und Paratoluoldisulphids)* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1588.)

J. Wreden und **B. Znatovicz**, Ueber *Bildung von Naphtalin beim Ueberleiten von Isobutylbenzoldämpfen über erhitztes Bleioxyd.* Diese Bildung, welche bei Temperaturen eintritt (bei denen Isobutylbenzol für sich noch keine Veränderung erleidet) spricht zu Gunsten der von Wreden aufgestellten Naphtalinformel (1876. 517). Bezüglich der Darstell. von Isobutylbenzol haben Vff. die verhältnissmässig ergiebigste Ausbeute (ca. $^1/_5$ der theoretischen Menge) erzielt bei Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Brombenzol (150 Grm. in einer Operation) und Isobutyljodid in 1 Vol. Benzol. Erträglich ist die Ausbeute, jedoch geringer bei Ausschluss jeglicher Verdünnung; wenig ergiebig nach den Methoden von Riess (1870. 612), Aronheim und Köhler (1875. 406), sowie bei Einwirkung von Natrium auf ein unverdünntes Gemenge von Chlorbenzyl mit Isopropyljodid, oder von Brombenzyl und Isopropyljodid im gleichen Volum Aether gelöst. Reines Isobutylbenzol siedet, wie schon Radziszevski gefunden (1876. 277) bei 167. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1606.)

J. Wreden und **B. Znatovicz**, Ueber *Hexa- und Oktohydronaphtalin.* Diese Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Jodwasserstoff mit amorphem Phosphor (analog

dem Decahydronaphtalin 1876. 294) auf Naphtalin. Dieselben stellen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von petroleumartigem Geruche, welche aus der Luft Sauerstoff absorbiren, dar. Letztere Eigenschaft ist wahrscheinlich durch die unsymmetrischen Bindungsverhältnisse zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen des Benzolringes, in welchem noch unaufgelöste doppelte Bindung vorhanden ist, bedingt. So absorbirt Tetrahydroisoxylol wie die angeführten Kohlenwasserstoffe Sauerstoff, während Hexahydroisoxylol gleich dem Decahydronaphtalin sich an der Luft oder in Sauerstoff unverändert aufbewahren lässt. Mit Hinzunahme von BERTHELOT's Dihydronaphtalin gelangt man zur folgenden, vollständigen isologen Reihe von Hydronaphtalinkohlenwasserstoffen:

$C_{10}H_{10}$	spec. Gew.	—		Sdp. 205°	
$C_{10}H_{12}$	„ „	0,995(0°)		„ 201°	(201°)
$C_{10}H_{14}$	„ „	0,952(0°)		„ 197°	(195°)
$C_{10}H_{16}$	„ „	0,910(0°)		„ 187°	(187°)
$C_{10}H_{18}$	„ „	0,857(0°)		„ 177°	(177°)
$C_{10}H_{20}$	„ „	0,802(0°)		„ 155°	

Berechnet man für die vier mittleren Glieder der Reihe die progressiv wachsenden Siedepunktsdifferenzen nach $d = 4 + 2 \times n$, so erhält man mit den beobachteten fast zusammenfallende Werthe (in der Tabelle in Klammern). Aus den angeführten spec. Gewichten ist zu ersehen, dass nach Hinzutritt von H_2 das spec. Gew. um ca. 0,04—0,05 fällt. (Ber. Ch. Ges. **9.** 1606.)

Ch. T. Kingzett, Ueber ein *Alkaloid aus Jaborandi und dessen Platinverbindung.* Das Platinsalz hat die Formel $C_{23}H_{35}N_4O_4.2HCl.PtCl_4$. Das freie Alkaloid liefert bei der Analyse Zahlen für die empirische Formel $C_{5,6}H_{10,5}NO_2$. (Journ. Chem. Soc. 1876. II. **30.** 367.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

W. R. Hodgkinson und **H. C. Sorby**, Ueber den *schwarzen Farbstoff des Haares und der Federn.* Wenn man völlig weisse Haare oder Federn mit verdünnter Schwefelsäure eine Zeit lang erwärmt, so werden sie völlig gelöst. Wendet man dagegen braunes oder schwarzes Haar oder Federn an, so erhält man einen amorphen unlöslichen schwarzen Rückstand. Diese Substanz lässt sich vortheilhaft aus Rabenfedern gewinnen. Man behandelt dieselben mehrere Tage lang mit verdünnter Schwefelsäure, so lange diese noch roth oder braun gefärbt wird und erhält dann einen Rückstand, welcher mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Die Analyse ergab $C_{18}H_{16}N_2O_8$. Der Farbstoff wird nicht durch verdünnte Säuren oder Alkalien gelöst, wohl aber durch Salpetersäure etwas oxydirt und zeigt auch ein charakteristisches Absorptionsspectrum. (Chem. News **34.** 203.)

A. Jarisch, Untersuchungen über die *Bestandtheile der Asche des Blutes.* Vf. hat nach längerer Unterbrechung seine Arbeiten über die Asche des Blutes nach den früher schon benutzten Methoden wieder aufgenommen; abweichend ist nur die Herstellung der Asche durch directes Verkohlen des in einer Porcellanschale befindlichen Blutes über der freien Flamme. Von normalem Menschenblute sind 4 Analysen ausgeführt (Venaesectionsblut aus der Vena mediana), eine von einem Falle von croupöser Pneumonie. Im Mittel ergab sich folgende Zusammensetzung der Asche:

	Pneumonie	Mensch normal	Pferd	Rind	Hund normal	Hund fiebernd
Phosphorsäureanhydrid	8,61	8,82	8,38	4,98	12,74	12,73
Schwefelsäureanhydrid	11,44	7,11	6,31	6,17	4,13	3,76
Chlor	28,63	30,74	28,63	35,12	32,47	33,32
Kali	22,92	26,55	29,48	10,74	3,96	3,11
Natron	26,06	24,11	21,15	37,44	43,40	44,69
Kalk	1,24	0,9	1,08	1,15	1,29	1,14
Magnesia	0,52	0,53	0,60	0,18	0,68	0,40
Eisenoxyd . . .	7,03	8,16	9,52	9,24	8,64	8,35
			CO_2 1,30	CO_2 2,97		

Von normalem Pferdeblute wurden 3, von Rinderblut 2, von Hundeblut (normal) 4, endlich von fiebernden Hunden 5 Aschenanalysen gemacht. Das Fieber war durch Einspritzung von Ammoniak in die Lungen und Injection von Stärke in die Venen hervorgerufen. Die Bedenken, die HOPPE-SEYLER früher wegen Anwendung von Porcellangefässen geäussert, hält Vf. nicht für begründet und führt zum Beweise dafür einen Versuch an, bei

dem Zucker mit phosphorsaurem Natron verkohlt wurde. Die Asche enthielt nur 0,0025 Kieselsäure. (Oesterr. med. Jahrb. 1876; Med. C.-Bl. **14.** 824.)

E. Külz, *Ist der Traubenzucker ein normaler Harnbestandtheil?* Vf. hat 100 Liter Harn von zwei gesunden Arbeitern auf Traubenzucker untersucht und zwar durch Fällung des Alkoholauszuges mit Bleiessig und Ammoniak — mit negativem Resultate. Ebenso wenig vermochte er Zucker in anderen 100 Lit. von 5 gesunden Individuen zu finden durch directe Fällung des Harns mit Bleiessig und Ammoniak. (Pflüg. Arch. **13.** 269; Medicin. C.-Bl. **14.** 829.)

C. Gaehtgens, Ueber die *Beschleunigung des Stickstoff-Kreislaufes durch Arsenpräparate.* (Med. C.-Bl. **14.** 833.)

J. Seegen, Ueber die *Umwandlung von Glykogen in Traubenzucker durch Speichel u. Pankreasferment.* Man findet in den chem. und physiologischen Lehrbüchern die Angabe, dass Glykogen durch Speichel und Pankreasferment rasch und vollständig in Traubenzucker umgewandelt werde. Vf. hat Versuche ausgeführt, welche hiermit in Widerspruch stehen. Alle Versuche ergaben dasselbe Resultat. Die Glykogenlösung enthielt nach vollständig abgelaufener Fermentation nur einen Bruchtheil des Traubenzuckers, welcher entstehen sollte, wenn die ganze gelöste Glykogenmenge in Traubenzucker umgewandelt worden wäre. Der Bruchtheil war verschieden, er schwankte von 34—41 p. c., wenn Speichel als Ferment angewendet wurde, und er betrug 45—48 p. c., wenn Pankreasextract als Ferment benutzt wurde. Diese Thatsache steht unzweifelhaft fest, die Deutung kann eine mehrfache sein, es hat entweder sich das Glykogen nicht wie angegeben wird in Traubenzucker umgewandelt, sondern in eine Zuckerart, welche Kupferoxyd in einem anderen Verhältnisse reducirt, oder es hat sich bei der Umsetzung des Glykogens neben Zucker noch ein anderes Spaltungsproduct gebildet. Welche dieser Deutungen die richtige sei, darüber sollen weitere Untersuchungen Aufschluss geben. (Med. C.-Bl. **14.** 849.)

E. Schulze, *Kohlensäurebestimmung in der atmosphärischen Luft vom Standpunkte der Hygieine.* Vf. hat die Kohlensäure der Luft in verschiedenen bewohnten Räumen u. Höfen nach der Pettenkofer'schen Methode bestimmt. Indem wir auf die Einzelheiten der Untersuchung verweisen, sei nur Folgendes erwähnt: Der Kohlensäuregehalt im Freien soll bekanntlich 0,04 Volumproc. betragen; der gesunden und guten Zimmerluft gestattet Pettenkofer nur einen Gehalt von 0,09—0,010 Volumproc. Diese Grenzen scheinen nach des Vf's. Beobachtungen etwas zu eng gezogen zu sein. Auf dem Boden seines Hauses und auf dem Hofe fand er als kleinsten Kohlensäuregehalt 0,083 u. 0,104 Volumproc., was also die obigen Grenzen nahezu erreicht. In einem anderen Falle wurde in einem hoch und trocken gelegenen Zimmer, welches mit guter Ventilation versehen war, bei einem Aufenthalte von nur 3 Personen darin ein Kohlensäuregehalt von 0,116 p. c. nachgewiesen. Die Luft in Schulzimmern zeigte selbstverständlich einen sehr verschiedenen Kohlensäuregehalt. (Arch. Pharm. [3] **9.** 412.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Moore, *Chalkophanit, eine neue Mineralspecies.* In den Galmeiwerken der Passaic Zinc Co. bei Stirling Hill, Ogdensburg N. J. fand sich eine Ablagerung über dem Galmeierz, welche mehr oder weniger die Zersetzungsproducte des Franklinits und anderer mangan- und zinkhaltiger Mineralien einschliesst. Das Material ist durchaus rissig und hat hohle Räume, welche bis zu einer grossen Ausdehnung mit einem krystallisirten Minerale ausgefüllt sind. Ausgesuchte Krystalle sind rhombisch, haben eine Härte von 2,5, ein spec. Gewicht von 3,907 und Metallglanz. Die Farbe ist blau bis eisenschwarz. Vor dem Löthrohre geht die blassgelbe Bronzefarbe in Kupferroth über, färbt sich bei anhaltendem Erhitzen noch dunkler und zeigt an den dünnen Kanten Schmelzspuren.

Nach den gemachten Analysen würde nach der allgemeinen Formel $\mathbf{R}\Theta, \mathbf{R}\Theta_2 + H_2\Theta$ nachstehender Ausdruck die Zusammensetz. dieses Minerals sein: $(^1/_4\,\mathrm{Mn}\Theta, {}^3/_4\,\mathrm{Zn}\Theta)\,2\,\mathrm{Mn}\Theta_2 + 2\,H_2\Theta$. Besitzt hingegen eines der Molekule Wasser einen basischen Charakter, so könnte die Formel auch folgendermaassen geschrieben werden: $(^1/_4\,\mathrm{Mn}\Theta, {}^3/_4\,\mathrm{Zn}\Theta)\mathrm{Mn}\Theta_2, H_2\Theta, \mathrm{Mn}\Theta + \mathrm{Aq.}$ nach der Grundformel $\mathbf{R}_2\Theta_3, \mathbf{R}_2\Theta_3 + \mathrm{Aq.}$ (Amer. Chem. 1875; Arch. Pharm. [3] **9.** 458.)

C. Bischof, Analyse nebst Bestimmung der Schmelzbarkeit von drei bayerischen *Feldspathen*, welche sämmtlich Verwendung zur Porcellanfabrication finden: Feldspath, aus dem Fichtelgebirge von Arzberg, Feldspath aus der Oberpfalz bei Weiden, Feldspath aus der Oberpfalz bei Tirschenreuth. (Pol. J. **222.** 265.)

E. Guignet und **G. Ozorio de Almeida,** Ueber *ein an Nickel sehr reiches Meteoreisen* aus der Provinz Santa-Catharina in Brasilien. (C. r. **83.** 917.)

7. Analytische Chemie.

H. Schiff, Ueber einen *Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1692.)

E. Biltz, *Vielseitige Anwendung einer scharfen chemischen Reactionsmethode.* Zur Ausführung der Prüfungen in kürzester Zeit und mit aller Sicherheit auf das beabsichtigte Reactionsresultat muss man bestrebt sein, die bekannten qualitativen Prüfungsmethoden, so zu sagen, quantitativ zu gestalten, d. h. so zu präcisiren, dass Reagentien von bestimmtem Gehalte auf Probeflüssigkeiten von bestimmtem Gehalte wirken müssen, und dass aus dem Erscheinen oder Nichterscheinen der erwarteten Reaction mit Sicherheit geschlossen werden kann, dass ein genau bekanntes Maximum von Stoff noch nicht erreicht oder andererseits überschritten ist. Der Vf. unterscheidet zu diesem Zwecke eine Schichtprobe oder Ringprobe. Ueber die Ausführung derselben bemerkt er: „Sie wird ausgeführt dadurch, dass man das Reagens mit der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht mischt, sondern dasselbe nur vorsichtig oben aufgiesst, damit sich zwei Schichten bilden, von denen die untere den zu suchenden Körper im Ueberschusse behält, die obere dagegen das Reagens. Und hieraus folgt, dass sich eine Zwischenschicht (Grenzschicht) bilden wird, in welcher Reagens und gesuchter Körper sich im Aequivalent befinden, und sich sichtbar zersetzen. Oder in anderen Fällen dadurch, dass man der Lösung des gesuchten Körpers eine Flüssigkeit aufgiesst, welche, obwohl ebenfalls ein Lösungsmittel jenes Körpers, doch mit dem unteren in solchem chemischen Gegensatze steht, dass es dessen Lösungskraft vernichtet, also den gesuchten Körper dadurch isolirt und ihn an der Grenzschicht, wo die Neutralisation der Kräfte Statt findet, zur Erscheinung bringt — wodurch also in beiden Fällen eine Ringschicht sichtbar wird, welche unzweifelhaft beweist, wie sich das Ganze verhalten würde, wenn man ihm mit gleicher Sicherheit die in der Ringschicht sich ganz von selbst vollziehenden Gleichgewichtsverhältnisse geben könnte. (Gratulationsschrift zu Ehren des 50-jährigen pharm. Jubil. von Herm. Trommsdorff, Erfurt 1876, Stenger; Pharmac. Centralh. **17.** 3-5.)

J. L. W. Thudichum und **C. T. Kingzett**, Prüfung der *Verbrennungsmethode* von Frankland und Armstrong. (Journ. Chem. Soc. 1876. II. **30.** 363; C.-Bl. 1876. 472.)

Boussingault, Verfahren zur *quantitativen Bestimmung des Schwefels in Roheisen, Stahl und Stabeisen.* (Ann. Chim. Phys. [5] **5.** 174; Pol. J. **222.** 447.)

G. Musso, Ueber die *Bestimmung des Stickstoffs* in der Milch, im Caseïn, in den Molken etc. Verf. giebt zuerst eine Vergleichung der Methoden zur Stickstoffbestimmung mittels Natronkalks und mittels Kupferoxyds und schliesst daran die Mittheilung einer grösseren Reihe eigener Bestimmungen über die genannten Substanzen. Die Verbrennung mit Natronkalk ergiebt auch bei diesen Analysen constant ein Deficit an Stickstoff, welches indessen bei den Analysen derselben Substanz nicht immer denselben Bruchtheil des Gesammtstickstoffs ausmacht. Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von Schützenberger über die Zersetzung von Eiweisskörpern, bespricht der Vf., ob die Thatsache, dass bei Zersetzung mittels Natronkalk ein Theil des Stickstoffs der Eiweisskörper nicht in der Form von Ammoniak auftrete, etwa mit der chemisch. Constitution dieser Verbindungen in einem näheren Zusammenhange stehe. (Gazz. Chim. **6.** 391; Ber. Chem. Ges. **9.** 1691.)

S. Wasilewsky, Zum *gerichtlich-chemischen Nachweise von Hyoscyamus niger, Datura Stramonium und Atropa Belladonna.* Vf. befolgte hierbei mit nicht sehr wesentlicher Abweichung die Methode von Dragendorff. Je 2 Pfd. (720 Grm.) der zerschnittenen Blätter obengenannter Pflanzen wurden gesondert mit Mehl u. Fett gemischt, mit einer genügenden Menge Wasser übergossen und mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt. Die Gemische wurden 24 Stunden bei einer Temperatur von 50° C. digerirt, abgepresst, die Rückstände nochmals einer ebensolchen Behandlung unterzogen, die Colaturen auf dem Wasserbade bis zum dünnen Syrup eingedampft, letzterer mit dem dreifachen Volumen Alkohol vermischt und nach 24 Stunden filtrirt. Nachdem der Alkohol von den Filtraten durch Destillation entfernt war, wurden die wässerigen Rückstände so lange mit Petroleumäther ausgeschüttelt, bis dieser farblos blieb, hierauf mit Ammoniak alkalisch gemacht, erwärmt und zweimal mit Benzin extrahirt. Nach der Verdunstung des Benzins bei 50° C. hinterliess Belladonna und Datura Stramonium einen geringen, weissen, Hyoscyamus einen gelblichen, amorphen Rückstand, u. zwar dem Gewichte nach: Hyoscyamus = 0,006 Grm., Datura Stramonium = 0,003 Grm., Atropa Belladonna = 0,005 Grm

In Folge dieser geringfügigen Ausbeute wurden die wässerigen Flüssigkeiten mit Salzsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, wieder alkalisch gemacht und zweimal durch eine neue Menge Aether ausgezogen. Die Ausbeute betrug nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers aus: Hyoscyamus = 0,003 Grm., Datura Stramonium = 0,005 Grm., Atropa Belladonna 0,008 Grm. Die Rückstände der beiden letzteren waren krystallinisch, der von Hyoscyamus amorph. Da auch Aether zum Isoliren der Alkaloide sich als wenig brauchbar erwiesen hatte, wurden die wässerigen Flüssigkeiten gelinde erwärmt, nach Ver-

flüchtigung des Aethers angesäuert, mit Chloroform behandelt, alkalisch gemacht und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Verdunstungsrückstände des Chloroforms wurden zweimal umkrystallisirt und getrocknet; ihr Gewicht betrug aus: Hyoscyamus = 0,108 Grm. einer amorph. Masse, Datura Stramonium = 0,376 Grm. gelbl. Krystalle, Atropa Belladonna = 0,410 Grm. gelbliche Krystalle.

Um sich zu überzeugen, ob in den mit den genannten Lösungsmitteln behandelten wässerigen Flüssigkeiten noch Alkaloid vorhanden, wurden dieselben schliesslich mit Amylalkohol ausgeschüttelt, indessen hinterliess derselbe nach dem Verdunsten bei Datura Stramonium und Atropa Belladonna keinen Rückstand, bei Hyoscyamus nur Spuren eines solchen. Der Petroleumäther, Aether, Amylalkohol und das Benzin, welche zum Reinigen der sauren Flüssigkeiten gedient, hatten aus denselben kein Alkaloid aufgenommen; in dem zum Ausschütteln der sauren Lösung benutzten Chloroform wurden 0,002 Grm. Alkaloid gefunden; letzteres darf daher zu diesem Zwecke nicht angewendet werden.

Aus den Untersuchungen ergiebt sich, dass Chloroform ein unvergleichlich besseres Extractionsmittel den Alkaloiden der genannten Pflanzen gegenüber ist, als Benzin und Aether, was übrigens, entgegen einer Angabe des Vrs., Dragendorff in der zweiten Auflage seines bekannten Werkes bereits anführt. Immerhin haben die Versuche des Vrs. insofern Interesse, als sie den relativen Werth von Benzin, Aether und Chloroform als Lösungsmittel für Atropin und Hyoscyamin in Zahlen ausdrücken. (Pharm. Zeitschr. für Russl. **15.** 642.)

8. Technische Chemie.

Hasenclever, Bemerkungen zu Jurisch's Beiträgen zur Kenntniss des *Deacon'schen Processes der Chlorbereitung* (1876. 713). Verf. bemerkt zuvörderst, dass er die schädliche Einwirkung der Schwefelsäure beim Deacon'schen Processe nicht gleichzeitig, sondern schon früher als Jurisch erkannt und bereits im December 1874 in England ein Patent auf die Reinigung des Chlorwasserstoffgases genommen habe. Er bemerkt sodann, dass er nicht wie Jurisch die Wirkung der Schwefelsäure als eine blos mechanische (durch Umhüllung der Thonkugeln mit einer unwirksamen Schicht), sondern als eine chemische auffasst. (Pol. Journ. **222.** 256.)

K. Jurisch, Weitere Beiträge zur Kenntniss des *Deacon'schen Processes der Chlordarstellung.* (Vgl. 1876. 713.) Durch Hurter, den eigentlichen Entdecker der Reactionen, auf denen jener Process beruht, ist Vf. darauf aufmerksam gemacht worden, dass bei der nachtheiligen Wirkung der Schwefelsäure auf den Gang des Processes jedenfalls folgende Umstände mit in Frage kommen: 1. das Mischungsverhältniss von Chlorwasserstoff und atmosphärischer Luft, 2. die Geschwindigkeit des Gasstromes, und 3. die Temperatur der Thonkugeln u. des Gasgemenges, bei welcher die Zersetzung vor sich geht. Das Mischungsverhältniss von Chlorwasserstoffgas und atmosphärischer Luft schwankt im Grossbetriebe gewöhnlich zwischen 20 und 60 Vol. p. c. Chlorwasserstoff im Gasgemenge. Unter sonst gleichen Bedingungen nun, wie Hurter in zahlreichen Versuchen nachgewiesen hat, fällt die Zersetzung bei sonst spärlicherer Zumischung von Luft und steigt bei zunehmender Verdünnung mit Luft. Bei Vergrösserung der Geschwindigkeit des Gasstromes, unter sonst gleichen Bedingungen, nimmt die Zersetzung ab und steigt bei langsamerer Bewegung. Bei Erhöhung der Temperatur wächst auch die Zersetzung und fällt beim Sinken der Temperatur, wenn man sonst alle übrigen Bedingungen constant erhält. (Pol. Journ. **222.** 366.)

H. Simon, *Leistung von Bessemerapparaten in Nordamerika.* In den North Chicago Works wurden in 23 Stunden und 40 Min. mit zwei 5-Tons-Convertern 73 Hitzen gemacht und im Ganzen 391½ Tons Ingots geliefert. Die zwei Converter wurden nie zu gleicher Zeit, sondern abwechselnd gebraucht, bis ihre Boden nicht mehr dienstfähig waren. Im Ganzen wurden 4 Boden verwendet. Eine ganze Operation dauerte im Durchschn. 19½ Min., davon das Blasen selbst 12 Min. (Oest. Ztschr. **24.** 493.)

A. Hauch, Die *Kupferextraction mit Hülfe saurer Eisenchlorürlösung.* Zur Extraction des Kupfers aus Malachiten wurde in Déva (Siebenbürgen) Salzsäure verwendet. Obwohl die Salzsäure aus Sodafabriken in Hermannstadt und in der Marmaros ziemlich billig beschafft werden konnte, war es doch des Vfs. Aufgabe, den Verbrauch an dieser Säure möglichst zu vermindern. Das Mittel hierzu fand derselbe in jener, Eisenchlorür enthaltenden Lauge, welche resultirt, wenn die salzsaure Extractionslauge mit metallischem Eisen zum Zwecke der Kupferausfällung behandelt wird. Wird kohlensaures Kupferoxyd mit der entsprechend concentrirten Eisenchlorürlauge zusammengeführt, so bildet sich Eisenoxyd, Eisenchlorid und Kupferchlorür, welches letztere in der resultirenden Lauge unlöslich ist. Setzt man eine entsprechende Menge Salzs. zu, so wird das Kupferchlorür in Kupferchlorid umgewandelt, welches in der Lauge sich sofort löst, aus welcher sodann das Kupfer durch Eisen ausgefällt werden kann. Dasselbe Resultat wird, wenn auch etwas schwieriger, gewonnen, wenn man statt Salzsäure Kochsalzlauge anwendet, welches Verfahren etwas

billiger ist. Die anzuwendende Eisenchlorürlauge muss mindestens 14° B. Dichte besitzen und im Ueberschusse angewendet werden, denn in den Malachiterzen sind ausser dem kohlensauren Kupferoxyd auch noch andere kohlensaure Verbindungen enthalten, so jene des Kalkes, der Magnesia, des Eisens und so fort, welche gleichfalls einen Theil der Eisenchlorürlauge zersetzen. Die zur Extraction bestimmten Gefässe können in liegenden Kästen oder in stehenden, mit Rührvorrichtungen versehenen Bottichen bestehen. In Déva erfolgte die Auslaugung in liegenden Kästen. Die Erze enthielten durchschnittlich 2 p. c. Kupfer. Die fein zerkleinerten Erze gelangten in Chargen à 600 Kilogrm. zur Auslaugung, wobei die Eisenchlorürlauge das auf gelöchertem Boden ruhende Erzmehl etwa 2 Decimtr. hoch bedeckte. Die durchsickernde Lauge wurde durch Wasserschnecken auf das Erz zurückgehoben und letzteres öfters gewendet. Dies wurde ca. 3 Stdn. fortgesetzt. Hierauf wurden 12 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. der Lauge beigemischt und diese unter häufigem Wenden des Erzes 24 Stunden circuliren gelassen. Die ausgewaschenen Rückstände enthielten 0,12 p. c. Kupfer, es wurden sonach 94 p. c. des Kupferinhaltes der Erze auf billige Weise extrahirt. Die Kupferlauge gelangt sodann in stehende Kästen zum Zwecke des Ausfällens des Kupfers. In diesen Kästen befindet sich seitlich das erforderliche Eisen, während die Lauge durch eine mit Flügeln versehene Spindel in drehender Bewegung erhalten wird. Die nach Ausfällung des Kupfers rückbleibende Eisenchlorürlauge wird in der beschriebenen Art bei der Extraction wieder benützt. Das Eisenchlorür concentrirt sich auf diese Weise in der Lauge und kann mittels Wasser auf den gewünschten Grad verdünnt werden. Alle Manipulationen werden bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. Die Extraction geht noch rascher vor sich, wenn statt der liegenden Kästen mit Rührvorrichtungen versehene Bottiche verwendet werden. Da in Siebenbürgen an vielen Orten Malachite vorkommen, ist die beschriebene billige Art der Extraction des Kupfers nach Ansicht des Vfs. nicht ohne Bedeutung. (Oest. Ztschr. **24.** 489.)

Jul. Löwe, Ueber die *Löslichkeit der Seide in einer alkalischen Glycerinkupferflüssigkeit.* Zur Lösung der Seide wurde von Schlossberger das Nickeloxydulammoniak, von Persoz das Chlorzink und von Spiller die concentrirte Salzsäure vorgeschlagen. Ein Lösungsmittel für Seide, welches den genannnten nicht nachsteht, sie an Wirkung bei grösserer Verdünnung sogar übertrifft, ist die kalte alkalische Glycerin-Kupferlösung. In sehr schwachen Lösungen derselben erfolgt die Verflüssigung der Seide zwar langsamer, in mässig concentrirten hingegen quillt sie schon nach kurzer Benutzung auf und löst sich bald bei grösserer Menge zu einer dicklichen Flüssigkeit, welche jedoch, wenn auch langsam, filtrirbar ist. Bei einem Zusatze von Salzsäure u. dgl. scheidet das Filtrat eine weissliche Gallerte aus; manchmal verzögert sich selbst die Ausscheidung und dann gesteht dasselbe wie eine erkaltende Gelatinelösung. Wolle, Baumwolle und Leinen werden auch nach Stunden von der Flüssigkeit weder angegriffen, noch aufgenommen und scheint die lösende Kraft der alkalischen Glycerin-Kupferlösung sich speciell nur auf Seide zu erstrecken. In gemischten Geweben lassen sich somit die übrigen Bestandtheile neben der Seide leicht entdecken und selbst mit hier erforderlicher Genauigkeit auch quantitativ feststellen.

Die durch Eisensalze schwarz gefärbte Seide löst sich in genanntem Lösungsmittel hingegen weit unvollkommener u. schwieriger und zwar aus dem Grunde, weil das anwesende unlösliche Eisenoxyd umhüllend wirkt und so die Faser dem Angriffe des Lösungsmittels entzieht. Lässt man hingegen so gebeizte Seide einige Zeit in einer Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium liegen, wäscht aus und entzieht das hierdurch gebildete Schwefeleisen durch verdünnte Salzsäure, so erfolgt die Lösung nach solcher Behandlung, wegen der theilweisen Entfernung des Eisens, leichter. Auch durch Behandlung der Probe mit verdünnter Salzsäure und metallischem Zink oder durch Anwendung eines anderen Verfahrens lässt sich im speciellen Falle der Zweck erreichen. Mit anderen Farben gefärbte Seide zeigt diesen Unterschied in der Löslichkeit nicht und beruht derselbe nur im angeführten Falle auf der abschliessenden Wirkung des Eisenoxydes. In gemischten Geweben von schwarzer Farbe müsste zur Nachweisung der anderen Fäden die erwähnte Behandlung der Lösung vorausgehen. Weisse Wolle färbt sich unter Aufnahme von Kupfer in der kalten alkalischen Glycerin-Kupferlösung etwas blauschwarz, welche Färbung ihr jedoch durch ein saures Bad leicht entzogen werden kann Die Bereitung der alkalischen Glycerin-Kupferlösung, welche Vf. zwar schon früher (1871. 301) zu anderm Zwecke angegeben, geschieht in folgender Weise: 16 Grm. reines Kupfervitriol löst man in 140 bis 160 Grm. destillirtem Wasser, giebt 8 bis 10 Grm. reines Glycerin von 1,240 spec. Gewicht hinzu und mischt das Ganze gut mittels Schütteln durcheinander. Darauf tröpfelt man, unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses, kalt so lange Natronlauge ein, bis der entstandene hellblaue Niederschlag, das Hydrat des Kupferoxydes, sich völlig ohne Rückstand zu einer lasurblauen Flüssigkeit aufgelöst kat, welche man unfiltrirt unter gutem Verschlusse, bei Reinheit der verbrauchten Materialien, unbegrenzte Zeit ohne die geringste Zersetzung aufbewahren kann. (Pol. J. **222.** 274.)

Willmarth, *Reinigung der käuflichen Gutta-Percha.* Man löst 1 Thl. rohe Gutta-Percha in 16 Thln. Schwefelkohlenstoff, schüttelt die Lösung mit Thierkohle und filtrirt sie darnach unter einer Glasglocke. Dann giesst man das Filtrat unter Umschütteln in ein Gefäss, welches das vierfache Volum Alkohol enthält, lässt den entstandenen Niederschlag absetzen, giesst ab und formt denselben zu einem möglichst dünnen Kuchen, von dem man den anhaftenden Schwefelkohlenstoff an freier Luft abdunsten lässt. Aus der abgegossenen Flüssigkeit lässt sich der Schwefelkohlenstoff durch fractionirte Destillation wieder gewinnen. Statt desselben lässt sich auch Benzin zur Lösung der Gutta-Percha verwenden. (Pharm. Journ. and Transact. 1875. 410; Arch. Pharm. [3] 9. 465.)

Kleine Mittheilungen.

Beziehungen der Brechung des Lichtes zu der Dichtigkeit und dem Atomgewichte der brechenden Körper, vom Standpunkte des Chemikers aus betrachtet, von Chr. August Schmidt. Unter diesem Titel enthält die „Zeitschrift f. d. gesammten Naturwissenschaften", Bd. **XLIII**, 1874, eine 44 Seiten lange Abhandlung, aus der wir hier einen kurzen Auszug der interessantesten Thatsachen wiedergeben.

Bekanntlich liess die Beziehung, welche Arago und Biot zuerst bei ihren Untersuchungen über die Brechungsverhältnisse der Gase zwischen dem Brechungsexponenten und der Dichtigkeit fanden, zwei verschiedene Definitionen zu. Die eine, von Arago und Biot adoptirte, ist diese: „Wenn man das um die Einheit verminderte Quadrat des Brechungsexponenten n (also den Werth $n^2 - 1$) die brechende Kraft nennt, so ist dieselbe der Dichtigkeit eines Gases proportional"; oder, was dasselbe sagt, „nennt man den Quotienten, welchen man erhält, wenn man die brechende Kraft eines Körpers durch seine Dichtigkeit d dividirt $\left(\text{also den Werth } \frac{n^2 - 1}{d}\right)$, sein Brechungsvermögen, so ist dieses bei Gasen für jeden Druck und jede Temperatur constant." Ebenso berechtigt erscheint jedoch schon bei oberflächlicher Betrachtung die andere Annahme, welche statt $n^2 - 1$ einfach den Werth $n - 1$ setzt. Dass dies möglich ist, beruht darauf, dass *bei Gasen* die Brechungsexponenten so klein sind, dass sie die Einheit nur um Bruchtheile übersteigen, die meistens erst in der vierten Decimalstelle beginnen. Man kann deshalb ohne Bedenken für $n^2 - 1$ auch setzen $2(n - 1)$; die Differenzen zwischen diesen beiden Werthen beginnen meistens erst in der siebenten Decimalbruchstelle, halten sich also entschieden innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Es lässt sich dies einfach mittels des Satzes: „$(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$" erklären. Wenn aber ein Gas durch die Verdichtung in einen anderen Aggregatzustand versetzt worden ist, so hat der Werth $n^2 - 1$ in weit grösserem Maasse zugenommen als die Dichtigkeit; selbstverständlich ist dieser Werth dann aber auch weit grösser als $2(n - 1)$.

Obgleich nun Arago und Biot ihre Ansicht durch theoretische Gründe zu rechtfertigen suchten, indem sie ihr Gesetz nur auf Gase bezogen, weist der Vf. nach, dass nur der erwähnte rein äusserliche Umstand dieser Ansicht eine scheinbare Berechtigung geben konnte, und lieferte zugleich zahlreiche thatsächliche Belege zu Gunsten des Satzes: „Das um die Einheit verminderte Brechungsverhältniss (der Werth $n - 1$) wächst proportional der Dichte eines Körpers nicht nur im gasförmigen, sondern auch im tropfbarflüssigen und festen Aggregatzustande."

Interessant ist besonders die Anwendung dieses Satzes auf tropfbarflüssige und feste chemische Verbindungen.

Um die Berechnung und Vergleichung zu erleichtern, bezieht der Vf. in einer Tabelle die Dichtigkeiten der in Betracht kommenden Körper in allen Aggregatzuständen auf die Dichtigkeit des Wasserstoffes, die = 1 gesetzt ist. Die Dichtigkeiten der unter gewöhnlichen Verhältnissen gasförmigen Elemente werden so durch dieselben Zahlen bezeichnet, wie ihre Atomgewichte; die Dichtigkeit des flüssigen Wassers von 0° ist = 11160 und die Dichtigkeiten der übrigen tropfbaren und festen Körper, welche auf die Dichtigkeit des Wassers als Einheit bezogen sind, geben mit 11160 multiplicirt die Dichtigkeit im Vergleich zu Wasserstoff als Einheit.

Die Brechungsexponenten von Gasgemischen berechnet man bekanntlich, indem man nach Arago und Biot die sogenannten brechenden Kräfte (die Werthe $n^2 - 1$), nach der anderen, vom Vf. vertretenen Ansicht die Werthe $n - 1$ der einzelnen Bestandtheile des Gemisches addirt etc. Der Vf. berechnet jedoch, von seiner Ansicht ausgehend, auch die Brechungsexponenten tropfbarer und fester chemischer Verbindungen mit bemerkenswerther Genauigkeit, gleichviel ob die Elementarbestandtheile ursprünglich Gase oder feste Körper sind. Als Beispiel folgt hier die Berechnung des Brechungsexponenten für Terpentinöl.

Die chemische Formel des Terpentinöls ist $C_{10}H_{16}$. Es geben 10 Vol. Kohlenstoffdampf und 16 Vol. Wasserstoffgas zusammen 2 Vol. Terpentinöldampf. Es ist nun das Einfachste, das Brechungsverhältniss dieses Dampfes zunächst zu berechnen. Hierbei verfährt man wie bei der Berechnung des Brechungsverhältnisses für ein gasförmiges Gemisch. Da nun aber Kohlenstoff-

dampf, welcher einen Bestandtheil des Terpentinöles ausmacht, für sich allein nicht dargestellt, mithin sein Brechungsexponent nicht gemessen werden kann, so bleibt nichts Anderes übrig, als denselben ebenfalls erst durch Rechnung zu suchen. Dies geschieht einfach mit Hülfe des Satzes, dass $n-1$ in gleichem Verhältnisse mit der Dichte eines Körpers zunimmt.

Den Diamant kann man ansehen als einen Kohlenstoff, dessen Dichtigkeit im Vergleiche zu der als Einheit angenommenen Dichte des Wasserstoffgases = 39618 ist. Sein Brechungsexponent ist 2,47. Aus den Dichtigkeiten und der Zusammensetzung der gasförmigen Kohlenstoffverbindungen ist zu schliessen, dass die Dichtigkeit des Kohlenstoffdampfes = 12 sein würde. Es verhält sich also die Dichtigkeit des Diamants zu derjenigen des Kohlenstoffdampfes wie 39618 : 12 = 3301, 5 : 1. Für den Diamant ist das um die Einheit verminderte Brechungsverhältniss $(n-1) = 1,47$; für den gasförmigen Kohlenstoff würde dasselbe demnach $= \frac{1,47}{3301,5} = 0,000445$ sein. Da nun 5 Vol. Kohlenstoffdampf und 8 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Terpentinöldampf geben, so hat also in dem Dampfe des Terpentinöles der Kohlenstoffdampf eine 5fache Dichte angenommen; der Werth $n-1$ muss daher für denselben $= 5 \times 0,000445 = 0,002225$ sein. Ebenso hat der Wasserstoff im Terpentinöldampfe eine 8fache Dichte angenommen; es muss also auch $n-1$ für denselben 8mal so gross sein als $n-1$ des reinen Wasserstoffgases von gewöhnlicher Dichte. Für reines Wasserstoffgas ist $n = 1,000138$ und $n-1 = 0,000138$; für den Wasserstoff im Terpentinöldampfe ist also der Werth $n-1 = 8 \times 0,000138 = 0,001104$. Die Summe dieser gefundenen Zahlen giebt nun $n-1$ des Terpentinöldampfes:

$n-1$ des Kohlenstoffes im Terpentinöldampfe	= 0,002225
$n-1$ des Wasserstoffes „ „	= 0,001104
$n-1$ des Terpentinöldampfes	= 0,003329.

Die Dichtigkeit des Terpentinöldamptes ist 68, wenn diejenige des Wasserstoffgases = 1 ist. Die Dichtigkeit des tropfbarflüssigen Terpentinöles ist aber 9731, also 143,1 mal so gross als diejenige seines Dampfes. Für den Dampf des Terpentinöles $n-1 = 0,003329$, für das tropfbarflüssige Terpentinöl ist also $n-1 = 0.003329 \times 143,1 = 0,4763799$ und der Brechungsexponent $n = 1,4763799$. Durch Messung wurde für Terpentinöl der Brechungsexponent $n = 1,476$ gefunden.

In ähnlicher Weise, je den Umständen entsprechend, sind die Brechungsexponenten in nachstehender Tabelle berechnet, wobei jedoch zu bedenken ist, dass für die Berechnung die Substanzen als chemisch rein gedacht und ihre spec. Gewichte bei 0° angenommen sind, während bei den Messungen nicht immer von den Beobachtern auf alle Nebenumstände mit der wünschenswerthen Genauigkeit geachtet worden ist.

Die Beobachter sind: (Br.) Brewster; (Brl.) Barlow; (C.) Cavallo; (D.) Deville; (H.) Herschel Sohn; (N.) Newton; (W.) Wollaston; (Y.) Young.

Brechende Substanzen		Beobachter	Brechungsexponenten	
Name	Formel		Gemessen	Berechnet
Aether . . .	$C_4H_{10}O$	W.	1,358	1,3700
		Y.	1,374	
Alkohol . . .	C_2H_6O	W.	1,37	1,3823
		Br.	1,374	
		Y.	1,377	
		D.	1,3633	
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	Br.	1,396	1,3926
krystallis. bei 16° C.		D.	1,3753	
Holzgeist . . .	CH_4O	D.	1,335	1,3581
Campher . . .	$C_{10}H_{16}O$	W.	1,487	1,5011
		Y	1,496	
		C.	1,500	
		N.	1,500	
Schwefelchlorür .	SCl	H.	1,67	1,6250
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	H.	1,68	1,6319
bei — 0°, 56		Brl.	1,642	
„ —13°, 89		Brl.	1,634	
„ 28°, 89		Brl.	1,625	
Terpentinöl . .	$C_{10}H_{16}$	Y.	1,476	1,4763
		W.	1,476	
gereinigtes		W.	1,47	
Wasser . . .	H_2O	Br.	1,336	1,3397
		W.	1,336	
Eis		W.	1,310	1,3119

Weniger günstig gestalten sich die Verhältnisse bei den gasförmigen Verbindungen, bei denen die berechneten Brechungsexponenten in der Regel grösser sind als die gemessenen; eine merkwürdige Ausnahme hiervon machen die sämmtlichen stickstoffhaltigen Verbindungen, bei denen das umgekehrte Verhältniss Statt findet. Der Vf. vermuthet, dass die Molecularkräfte in dieser Hinsicht bei gasförmigen Verbindungen einwirken.

Was nun die Beziehungen der Brechungsexponenten verschiedenartiger Elemente untereinander betrifft, so zeigt der Vf, dass bei Wasserstoffgas, Phosphordampf, Schwefeldampf die Werthe $n - 1$ sich verhalten wie die Atomgewichte, bei einigen anderen Elementen sind die Atomgewichte durch 2, bez. 4 zu dividiren, um eine ähnliche Beziehung zu zeigen. (Dies erinnert an Dulong und Petit's Gesetz von der Beziehung der spec. Wärme zu dem Atomgewichte). Die Brechungsexponenten der Dämpfe sind hierbei berechnet wie oben derjenige des Kohlenstoffdampfes. Ist die Dichtigkeit des Wasserstoffgases = 1, so ist diejenige des Phosphordampfes = 62 und des festen Phosphors = 20534; die Dichtigkeit des Schwefeldampfes = 96, des festen Schwefels = 22655.

Der Brechungsexponent n des festen Phosphors ist 2,424 und derjenige des Schwefels 2,04. Hieraus ergiebt sich der Werth $n - 1$ für Phosphordampf = 0,004300, für Schwefeldampf = 0,004407. Für Wasserstoff ist $n - 1$ = 0,000138. Es verhalten sich also für Wasserstoffgas, Phosphordampf und Schwefeldampf die Werthe $n - 1$ wie 138 : 4300 : 4407 = 1 : 31,158 : 31,934, also sehr nahe wie die Atomgewichte 1 : 31 : 32. Der Werth $n - 1$ für Arsenikdampf berechnet sich zu 0,005200, verhält sich also zu $n - 1$ des Wasserstoffes wie 5200 : 138 = 37,68 : 1 oder fast genau wie das halbe Atomgewicht des Arseniks zu dem Wasserstoffatomgewichte etc. Es ist leicht ersichtlich, dass die Beziehung des Brechungsexponenten zu dem Atomgew. ebenfalls auf eine Beziehung zur Dichtigkeit zurückzuführen ist.

Nach einigen allgemeinen Betrachtungen kommt der Vf. zu dem Schlusse, dass die in der Abhandlung niedergelegten Thatsachen einen neuen Fingerzeig für die Annahme eines einzigen Urstoffes geben, aus dessen wahren Atomen durch mannigfaltige Vereinigung alle die Stoffe gebildet seien, die wir gegenwärtig Elemente nennen. Verf. betrachtet indessen den Gegenstand seiner Arbeit keineswegs als erschöpft, will vielmehr zu weiteren Forschungen in derselben Richtung anregen.

Brüniren von Eisen, von Ph. Hess. Die jetzt noch fast ausschliesslich verwendeten älteren Brünirungsmethoden laufen durchwegs auf die Bildung einer künstlichen Rostschichte hinaus und erfordern sämmtlich eine ziemlich langwierige Behandlung der Eisenflächen. Ein dem technischen und administrativen Militär-Comité in Wien kürzlich vorgelegter brünirter Maschinenbestandtheil zeigte nun, wie Vf. in den Mittheilungen dieses Comité berichtet, ein von den sonst üblichen brünirten Flächen abweichendes Aussehen; er war schwarz, mit graphitartigem Glanze an der Oberfläche und besass eine gut haftende Schutzschichte, welche unter der Behandlung mit metallenen Kratzbürsten keinen Schaden litt. Die Schutzschichte bestand nach der chemischen Untersuchung aus Eisenoxyduloxyd. Das Aufbringen dieser Verbindung auf die Eisenfläche kann auf verschiedene Art erfolgen. Man kann die Eisenfläche mit Leinöl bestreichen und dann erhitzen, wobei, wie es scheint, neben ausgeschiedenem Kohlenstoff als wesentliche Schutzschichte Eisenoxyduloxyd gebildet wird. Für Bestandtheile, die eine Erhitzung nicht zulassen oder eine solche schwer vertragen, lässt sich nach Thiault's Methode die genannte Schutzschichte auch dadurch aufbringen, dass man auf dem Eisen eine gleichförmige Schichte von Rost (Eisenoxydhydrat) erzeugt und diesen durch Eintauchen in heisses Wasser (80° bis 100°) in Eisenoxyduloxyd überführt. Nach Versuchen, welche Vf. hierüber anstellte, gelingt eine solche Brünirung noch rascher, wenn man den Eisenkörper in eine angesäuerte Lösung von Eisenchloryd taucht und darin einige Zeit verweilen lässt; es bildet sich eine schwarze Haut von Eisenoxyduloxyd, welche beim Eintauchen in heisses Wasser sich an die Eisenmasse fest anlegt und nach dem Abtrocknen mit Leinöl oder Wachs eingerieben werden kann. Die Bildung der Eisenoxyduloxydschichte geschieht in den letztgenannten Fällen unter dem reducirenden Einflusse des Eisens auf das Eisenoxyd und seine Salze: $4 Fe_2O_3 + Fe = 3 Fe_3O_4$.

Die Vortheile dieser Eisenoxyduloxyd-Brünirung (Magneteisenstein-Brünirung oder Hammerschlag-Brünirung, wie man sie nennen könnte) bestehen darin, dass sie rascher herzustellen ist als die Eisenoxyd-Brünirung, und dass sie sich zum Eisen selbst günstiger verhalten soll, als die letztere. Versuche im Kleinen lehren indessen, dass auch bei der neuen Brünirung das Eisen unter ungünstigen Umständen etwas rostet, wobei jedoch der Rost durch Kratzbürsten leicht beseitigt werden kann, ohne die Brünirung selbst zu verletzen. Ein Rosten des Eisens unter der Brünirung, so wie es bei der alten Brünirung leicht vorkommt, wobei die Schutzschichte sich aufblättert und abhebt, ist bei der Hammerschlag-Brünirung noch nicht beobachtet worden.

Verf. empfiehlt schliesslich zur Erzeugung einer sehr schönen, glänzend blauschwarzen, dauerhaften Rostschutzschichte auf Eisen die Anwendung des Kupfersulphürs. Die gut gereinigten Eisentheile werden wenige Minuten lang in eine Kupfervitriollösung gehängt, so dass sich eine zarte Haut von Kupfer auf der Oberfläche bildet; schwenkt man die mit Wasser abgespülten Stücke dann wenige Minuten lang in einer mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so erhalten sie einen blauschwarzen Ueberzug von Kupfersulphür, welcher bekanntermaassen an der Luft und im Wasser gleich beständig ist. Die schwarze Fläche kann gleich mit Wasser abgespült, mit Lappen oder Fliesspapier abgetrocknet und sofort mit dem Polirholze polirt

werden; sie besitzt einen stahlblauen Schimmer, haftet sehr gut am Eisen, verträgt die Behandlung mit der Kratzbürste und schützt in ganz befriedigender Weise vor dem Rosten. (D. Ind.-Ztg. 1876. 336.)

Darstellung von reinem Phosphorwasserstoffgase, von W. R. H. Diese gelingt leicht durch Einwirkung von Phosphor auf Natriumamalgam in alkoholischer Lösung. (Chem. News 34. 67.)

Technische Notizen.

Verhütung der Oxydation beim Härten von Stahl, nach Ph. Rust. Um die Oxydation sehr kleiner, fein ausgearbeiteter Gegenstände aus Stahl beim Härten zu verhüten, soll man dieselben mit Ferrocyankalium überziehen. Zu diesem Zwecke werden 2 Thle. fein gepulverte Holzkohle und 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz mit einer Lösung von Tischlerleim zu einem dünnen Teige angemacht. Hiermit überzieht man die zu härtenden Gegenstände, indem man sie etwas erwärmt, eintaucht, trocknet, wieder eintaucht u. s. f, bis der Ueberzug etwa 2 Mmtr. dick geworden ist. Man kann diese nun unmittelbar ins Kohlenfeuer bringen, glühen und dann härten. (Polyt. Journ. 221. 284.)

Zur Aufbewahrung flüchtiger Oele, Schwefelkohlenstoff etc., nach E. Tornborg. Vf. hat gefunden, dass die flüchtigen Substanzen in mit Korkstopfen geschlossenen Flaschen einer Verdunstung unterliegen. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, machte er verschiedene Versuche und fand, dass durch eine dichte Umwickelung des Korkes mit Gelatineblatt ein hermetischer Verschluss erreicht werde. Hierzu erwähnt Hager, welcher beweist, dass flüchtige Oele in Flaschen mit Korkstopfen (wenn sie eben gut sind) sich über hundert Jahre gut conserviren. Auf dem Hofe der Löwenapotheke in Salzwedel wurde in den Dreissiger Jhhren eine Düngergrube gegraben. Man stiess auf eine Mauer, welche seiner Zeit (vor einem vor 200 Jahren vorgekommenen Brande) zu einem Keller gehört haben mochte, und hinter derselben fand man zwei Flaschen von ungefähr 180 C.-C. Rauminhalt, von welchen die eine mit Oleum Rorismarini, die andere mit Oleum Caryophyllorum gefüllt war. Der Vorschluss bestand in Kork, der wahrscheinlich einst mit Harzcerat oder Siegellack von Aussen dicht gemacht sein mochte. Die Korke waren allerdings sehr mürbe, aber jede Flasche war noch voll und der Inhalt gut erhalten (das Nelkenöl hatte nur eine braune Farbe). (Pharm. Centralh. 17. 252.)

Ueber Petroleum-Beleuchtung, von A. Gawalowski. Erst im Jahre 1859 wurde das Petroleum (Oleum petrae, Steinöl, Erdöl) auf den europäischen Markt eingeführt, und hatte seit dieser Spanne Zeit eine enorme Verbreitung und Anwendung gefunden. In erster Richtung ist wohl dessen Verwendung zu Beleuchtungs-, in zweiter zu Beheizungszwecken zu erwähnen. Neuester Zeit jedoch werden Steinöle importirt, die vermöge ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften auch zu Schmierzwecken Verwendung finden. Anfänglich erschwerten zum Theile berechtigte Bedenken diesem heute grandiös verbreiteten Handels-Artikel den Eingang in den Privatconsum, da einestheils die leichte Entzündlichkeit und hiermit verbundene Feuersgefahr, anderentheils der unangenehme Geruch des ursprünglich importirten Oeles viele Consumenten abschreckten. Die Unternehmungen, welche sich mit der Gewinnung dieses Erdproductes befassen, sahen sich — überdies durch Gesetze, z. B. „Petroleum-Bill" in England und Amerika — gezwungen, dem Importe eine Raffination des Rohproductes vorangehen zu lassen. So wird, oder richtiger „soll" jetzt nur ein gänzlich gereinigtes Petroleum in den Handel gebracht werden.

Die vielen Unglücksfälle, welche einem schlecht raffinirten leicht entzündlichen Petroleum, manchmal auch wohl einem importirten reinen, hier aber von ruchloser Hand verfälschten — ihr Entstehen verdanken, lehren jedoch, dass die gewinnsüchtige Industrie unserer Epoche wie in vielem Anderen, auch hier gewissenlos zu Werke geht, wo es sich um Vortheil handelt und geschehe dies selbst auf Kosten des Lebens.

Genug! Es gelangen heute Petroleumsorten in den Handel, die unter aller und jeder Bedingung vom öffentlichen Markte ausgeschlossen werden sollten.

Verf. machte es sich zur Aufgabe, im vergangenen Winter in Prag eine grössere Anzahl auf dortigem Markte bezogener Petroleumsorten zu prüfen und lässt die Resultate dieser Untersuchungen hier folgen.

Es werden im Kleinhandel zu Prag vorzüglich zwei Sorten von Petroleum verkauft; das sog. pensylvanische oder amerikanische und das ungarische — wohl vorherrschend galizische — Oel. Ersteres rührt von den grossen Oelgebieten vom Ontario-See bis in das Thal des kleinen Kanawha in Virginien her. Dieses Petroleumgebiet („Oil-creck") umfasst die Staaten Newyork, Pensylvania, Ohio und sind sämmtliche Stationen vorzügliche Oelgebiete, besonders Trumhall, Titusville, Oil-City, Pithole-City, Rouseville und M'Clintockville. Nebst diesem eigentlichen Oelgebiete ist aber

auch Canada und Californien reich an Petroleumquellen und auch dort die Production eine täglich steigende. Das amerikanische Oel erfreute sich seit Anbeginn hoher Beliebtheit unter Händlern und Consumenten, wurde auch stets dem ungarischen, galizischen und asiatischen vorgezogen. Dies ist jedoch nicht in einer besseren Qualität des Rohproductes zu suchen — denn dies kommt gar nicht zu uns — sondern in einer gründlich durchgeführten Raffination, so dass das amerikanische Oel, so weit selbes „echt" bezogen wird, auch in physikalischer, chemischer und sanitärer Beziehung allen Anforderungen entspricht, während die später genannten Sorten mitunter in einer Qualität verhandelt werden, die selbes zu dem gefährlichsten Brennstoffe qualificiren.

Leider hat der nimmer rastende, unreelle Speculationsgeist gewissenloser Importeure auch hier bereits seine verderbliche Thätigkeit entwickelt, indem ein ursprünglich als vorzüglich gereinigt nach Europa gebrachtes amerikanisches Oel in Hamburg etc. mit schlechten, rohen Oelen, mitunter selbst mit Naphta gemengt wird und so in Stelle eines mühevoll und gewissenhaft gereinigten guten Handelsartikels ein das Leben gefährdendes, geringwerthiges Gemisch untergeschoben wird.

In allen Staaten, die fortschrittliche Tendenzen auf ihr Panier geschrieben, ist und soll es daher Pflicht der öffentlichen Sicherheitsorgane sein, strenge Controle zu üben, und den Vertrieb unreifen Obstes, schlechten Fleisches, die Canalisirung mit aller Strenge zu überwachen, auch die Ueberwachung des Petroleumankaufes zu leiten, eines Artikels, der heute in allen Haushaltungen eingeführt ist und wegen unreiner Beschaffenheit und gewissenloser Verfälschung zu einer höchst feuergefährlichen Substanz wird, meist in den Händen der Dienstmägde liegt.

Die Anforderungen, welche aber an ein gutes Petroleum gestellt werden können, sind: schwere Entzündlichkeit in der warmen Jahreszeit u. an warmen Orten, z. B. in Küchen, Fabriksräumen etc., möglichst schwacher Geruch und gänzliche Unentzündbarkeit bei einer Temperatur unserer Wintermonate. Ein Oel, welches bei einer Temperatur von 24—26° R. (die wohl meist im Sommer herrscht und wohl im Winter auch in Wohnräumen, Arbeitslocalen etc. erhalten wird), leicht entzündlich ist, d. h. dessen Oberfläche bei dieser Temperatur ohne Beihülfe eines Dochtes brennt, ist bereits als für Consumzwecke gefährlich zu bezeichnen.

Ein Oel aber, welches bei dieser Temperatur bereits Dämpfe ausstösst, die an und für sich schon brennbar, noch mit Luft gemischt, explodirbar Gasgemische geben, ein derartiges Oel ist gänzlich zu untersagen und strafrichterlich zu behandeln.

Bei diesen Oelsorten ist noch zu berücksichtigen, dass eine an und für sich niedrige Temperatur der die Lampe umgebenden Luft nicht genügt, um Unglücksfälle zu verhindern, sondern die ausstrahlende Wärme der Flamme und die gute Wärmeleitung des Metallbeschlages allein können schon zur Verdampfung und Entzündung des Oeles beitragen, um so mehr, wenn überdies, was nur zu häufig der Fall ist, die Verschraubungen der Lampe in einem schlechten Zustande sind, oder aber Oel bei brennender Lampe nachgefüllt wird; hier ist die Gefahr eine noch viel grössere, da das anscheinend leere Gefäss gänzlich mit entzündlichen Dämpfen gefüllt ist.

Die Prüfung eines Petroleums ist demnach von höchster Wichtigkeit für das Gemeinwohl des Publikums und die jährlich massenhaft wiederkehrenden Unglücksfälle sind genügende Fingerzeige für die Nützlichkeit einer strengen unparteiischen Controle.

Die bereits in der Einleitung dieses Artikels erwähnte Petroleum-Bill lautet für die Union-Staaten: „Jedes Fass Erdöl, bevor es in den Handel gelangt, ist einer Untersuchung zu unterziehen, und wird kein Oel dem Handel überlassen, welches bei einer Temperatur unter 100° F. (=38° C.= 30,4° R.) brennbare Dämpfe entwickelt." Das gleiche gilt für England.

Dass bei uns, Dank lässiger und vielmehr gänzlich mangelnder Controle, der Schwindel mit schlechtem, leicht entzündlichen, feuergefährlichen Petroleum stark florirt, soll die in nächster Nr. folgende tabellarische Zusammenstellung der Durchschnittsresultate vieler von dem Vf. untersuchten Petroleumproben erweisen.

Zur Untersuchung gelangten:

a. 24 Proben sogen. amer. Petroleum; b. 13 Proben sogen. ungarisches Petroleum; c. 1 Probe Pensilvania Oil Type blanc; d. 1 Probe Mineral Colz Oil von der Eclipse Lubricating Oil Company, Franclin, Pa. Es wurde jedes Mal das specifische Gewicht und der Entzündungspunkt nach einem hunderttheiligen Thermometer bestimmt.

(Schluss folgt in nächster Nr.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 2. **Chemisches Central-Blatt.** 10. Januar 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Fr. Braun, Ueber die *Natur der elastischen Nachwirkung.* (Pogg. Ann. **159.** 337.)

E. Warburg, Ueber die *Gleitung der Gase an Glaswänden.* (Pogg. Ann. **159.** 399.)

W. Kirchmann, Ueber die *Verdunstung von Flüssigkeiten etc. in Gasen.* Vf. fand, dass die Verdunstung gewisser flüchtiger Körper in Kohlensäure theilweise oder ganz unterdrückt, anderer flüchtiger Substanzen dagegen zum Theil beträchtlich vermehrt wird; Campher verdunstet in einer Kohlensäureatmosphäre fast gar nicht, ebenso wenig Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc., dagegen wird die Verdunstung von Aethyläther, Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol wie auch von Wasser durch Kohlensäure sehr beschleunigt. Ein mit Aethyläther gefüllter Reagensbecher bedeckte sich mit einer dicken Eisschicht, als ein rascher Strom trockner Kohlensäure hindurch geleitet wurde. Ein Strom atmosphärischer Luft unter denselben Verhältnissen und beide bei 12,5° C. Lufttemperatur brachte keine Eisbildung hervor. Durch einen Strom Kohlensäure ward Spiritus aethereus alsbald vom Aether befreit. Ein Gemisch von Terpentinöl und gewöhnlichem Alkohol, ebenso behandelt, stellte bald reines Terpentinöl dar. Aehnlich verhielt sich ein Gemisch von Terpentinöl mit Wasser. Ueberhaupt erwies sich die trockne Kohlensäure als ein vorzügliches Mittel, um frisch destillirte ätherische Oele vom aufgelösten Wasser zu befreien, und da wenigstens die Terpene etwas Kohlensäure auflösen, ist zu empfehlen, alle frisch destillirten ätherischen Oele von einem Strome trockner Kohlensäure durchströmen zu lassen, ehe man dieselben in den Handel bringt, gewiss würde ihre Haltbarkeit wesentlich gesteigert werden. (Arch. Pharm. [3] **9.** 428.)

Fr. C. G. Müller, Ueber *die durch Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen hervorgerufene Temperatur* u. über die Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Dampfes. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1629.)

H. Helmholtz, Bericht über Versuche von Root, die *Durchdringung des Platins mit elektrolytischen Gasen* betreffend. (Pogg. Ann. **159.** 416.)

E. Edlund, Untersuchungen über die *Wärmeerscheinungen in der galvanischen Säule* und über die *elektromotorischen Kräfte.* (Pogg. Ann. **159.** 420.)

Fr. C. G. Müller, *Vorlesungsapparat zur Synthese des Wassers.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1627.)

3. Anorganische Chemie.

C. Hensgen, Ueber die *Einwirkung trockner gasförmiger Salzsäure auf die Sulphate bei verschiedenen Temperaturen. Kaliumsulphat* (K_2SO_4) wird sowohl in der Kälte wie bei gewöhnlicher Temperatur von trockener gasförmiger Salzsäure nicht angegriffen, auf 100° erhitzt waren nur an einzelnen Stellen die Kanten der Krystalle schwach zerfressen, obwohl bei diesen Versuchen die Salzsäure 2 Stunden lang einwirkte. Bei einer Temperatur von 360° liess sich nach mehrstündiger Einwirkung in dem vorgelegten Wasser schon eine wäg-

bare Menge Schwefelsäure nachweisen. Eine vollständige Zersetzung tritt jedoch erst bei höherer Temperatur ein. Die Versuche, bei noch nicht eingetretener Dunkelrothgluth in einem Glaser'schen Ofen angestellt, gaben fast quantitative Zersetzung in Chlormetall und freie Schwefelsäure.

Entwässertes *Natriumsulphat*, (Na_2SO_4), lässt sich ebenso wie das Kaliumsulphat nur bei höherer Temperatur vollständig zersetzen. Anders verhält es sich mit dem zehnfach gewässerten Salze. $Na_2SO_4 + 10H_2O$ geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strome von Salzsäuregas vollständig in Chlornatrium über, auch bei einer Abkühlung bis (—17°) geht die Zersetzung, wenn auch langsamer, vor sich. Das Glaubersalz schmilzt hierbei zuerst in seinem Krystallwasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung (—17°), dann aber steigt die Temperatur schnell und schwankt während der Zersetzung zwischen 53 und 55°. Dabei scheidet sich rasch ein feinkörniges krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskope Würfelform zeigend) aus, welches, nach der Analyse aus reinem NaCl bestehend, sich schnell zu Boden setzt.

Entwässertes *Lithionsulphat* (Li_2SO_4) lässt sich unter denselben Bedingungen wie die entsprechenden Sulphate der Alkalien zersetzen und in Chlorid überführen, wobei jedoch immer kleine Mengen sich verflüchtigen. (Jedenfalls als Chlorid.) Das Salz $Li_2SO_4 + H_2O$ lässt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäuregas zersetzen. Es schmilzt in seinem Krystallwasser und nimmt die Salzsäure unter beträchtlicher Erwärmung auf. Die Zersetzung ist vollständig. — Die über die Zersetzung von $CaSO_4$, $SrSO_4$ und $BaSO_4$ ausgeführten Versuche im Glaser'schen Ofen bei Dunkelrothgluth ergaben Resultate, die mit den früheren Versuchen von Boussingault übereinstimmen, d. h. die Zersetzung war nahezu vollständig.

Entwässertes *Kupfersulphat* ($CuSO_4$) wird von trockner Salzsäure stark angegriffen u. scheint ein Additionsproduct von der Zusammensetzung $CuSO_4 + 2HCl$ zu bilden. Die darüber früher angestellte Untersuchung (Kane, 1836. 239) wurde wiederholt und vervollständigt, da die sich früher ergebenden Resultate nicht genügend erschienen. Das Sulphat nimmt die Salzsäure unter starker Erhitzung auf und färbt sich dunkelbraun, es verliert dabei (wie schon Kane bemerkte) seine pulverige Gestalt und ballt sich, scheinbar feucht geworden, zusammen, obwohl die eintretende Salzsäure vollkommen getrocknet war. Dieser Körper geht an trockner Luft über Aetzkalk unter vollständiger Abgabe der Salzs. wieder in wasserfreies Sulphat über. In gewöhnlicher Luft färbt er sich zuerst grünlich und verwandelt sich zuletzt in das fünffach gewässerte blaue Sulphat. Beim Erhitzen verliert er gleichfalls wieder seine sämmtliche Salzsäure und wird weiss. In gleicher Weise wie das wasserfreie Sulphat verhält sich das einfach gewässerte Salz ($CuSO_4 + H_2O$). Aus dem gleichen Verhalten dieses Salzes liesse sich die schon von Kane erwähnte Vermuthung rechtfertigen, dass der Chlorwasserstoff das Wasser zu ersetzen im Stande ist nach der Gleichung

$$CuSO_4 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + 2\,HCl = CuSO_4 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} Cl_2 + H_2O$$

Verschiedene Eigenschaften dagegen sprechen dafür, dass die Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure getreten ist, namentlich gehört dahin das Feuchtwerden bei der Einwirkung, was sich wohl kaum anders als aus der Entstehung freien Schwefelsäurehydrates erklären lässt; die Farbe des Körpers stimmt mit der des wasserfreien Chlorides $CuCl_2$ vollkommen überein; ebenso gehört hierher die Unbeständigkeit der Verbindung selbst in trockner Luft. Beweis hierfür ist ferner der Versuch, dass, wenn man krystallisirtes Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2H_2O$) mit conc. Schwefelsäure befeuchtet, man eine Verbindung von genau derselben Farbe erhält, die an trockner Luft über Aetzkalk gleichfalls Sulphat liefert. Dass bei der Zersetzung von $CuSO_4$ oder $CuSO_4 + H_2O$ mittels Salzsäure gleichwohl Wärme frei wird. obschon die Neutralisationswärme der Schwefelsäure grösser ist als die der Salzsäure, erklärt sich aus der Condensation des gasförmigen Chlorwasserstoffes. Es wäre indessen nicht unmöglich, dass nur ein Theil des Kupfersulphates nach der Gleichung $CuSO_4 + 2HCl = CuCl_2 + H_2SO_4$ zersetzt würde. Vielleicht findet ausserdem noch die Umsetzung Statt:

$$CuSO_4 + 2HCl = Cl - Cu - O - SO_2 < \begin{matrix} Cl \\ (OH)_2 \end{matrix}$$

welche in der Bildung von Chlorochromat (aus Salzsäure und Parachromat) ein Analogon haben würde $K_2CrO_7 + HCl = KCl + KO - CrO_2 - Cl + H_2O$

Ueber die Einwirkung auf das fünffache gewässerte Salz wird Vf. in nächster Zeit berichten. Jetzt erwähnt er, dass die aus wasserfreiem Kupfervitriol und Chlorwasserstoff entstehende Verbindung ohne Zweifel eine wichtige Rolle bei der Chlorbereitung nach Deacon'schem Verfahren spielt. (Ber. Chem. Ges. 9. 1671. 1674.)

Lupton, Ueber die *Oxyde des Kaliums*. Die Methode, nach welcher Vf. einige neue Kaliumoxyde erhalten hat, besteht darin, dass man Luft und in einigen Fällen auch Stickoxydul über metallisches mässig erhitztes Kalium leitet. Auf diesem Wege wurden, indem

man die Einwirkung in gewissen Stadien unterbrach, K_8O_5, K_6O_4 und K_4O_3 erhalten, während man die Existenz eines Oxydes K_4O nicht mit Sicherheit nachweisen konnte. (Chem. N. **34.** 203.)

E. J. Chapmann, Ueber das *Verhalten des metallischen Thalliums vor dem Löthrohre.* (Philos. Magaz. [5] **2.** 397.)

Lecoq de Boisbaudran, Neue Untersuchungen über das *Gallium.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26.** 433.)

P. Muir, Ueber einige *Wismuthverbindungen.* Vf. beschreibt zwei neue Wismuthchromate: $3Bi_2O_3,7CrO_3$ und $5Bi_2O_3,11CrO_3,6H_2O$. Das erstere ist hellorange, das letztere ziegelroth. Durch Einwirkung von Brom auf erhitztes Wismuthoxyd wurde ein Oxybromid von der Formel $Bi_{11}Br_7O_{12}$ erhalten. Indem man trocknes Ammoniakgas über die Wismuthoxybromide $Bi_6Br_{16}O_{15}$ und $BiOBr$ leitete, wurde metallisches Wismuth abgeschieden. Vf. hat ferner ein Oxydhydrat, Bi_2O_4,H_2O, durch Suspendiren von Oxyd in Kalilauge und Einleiten von Chlor bei 100° erhalten. (Chem. N. **34.** 203.)

H. Thürach, Ueber *die Reindarstellung von Wismuth und Wismuthverbindungen.* (J. prakt. Chem. **14.** 309.)

J. Lefort, Ueber die *Einwirkung organischer Säuren auf wolframsaures Natron und Kali.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 93; C.-Bl. 1876. 483.)

4. Organische Chemie.

G. Gustavson, Ueber die *Einwirkung von Aluminiumjodid auf verschiedene chlorhaltige organische Verbindungen.* Al_2J_6 wirkt selbst beim Erwärmen auf C_2Cl_6 und C_2Cl_4 nicht ein. Mit C_2Cl_6 reagirt Al_2J_6 leicht, theilweise nach folgender Gleichung: $3C_2Cl_6 + Al_2Cl_6 = 3C_2Cl_4 + Al_2Cl_6 + 3J_2$. Ausserdem bildet sich eine amorphe jodhaltige Kohlenstoffverbindung, welche wahrscheinlich einen von den höchst ungesättigten Jodkohlenstoffen oder ein Gemenge mehrerer derselben vorstellt. Auf Trichlorhydrin ist die Einwirkung von Al_2J_6 eine energische; als beständige Producte unter jeglichen Reactionsbedingungen werden Jod, Allyljodid und Al_2Cl_6 erhalten. Bei Benzolkohlenwasserstoffen wird das Chlor nur in den Seitenketten leicht mittels Al_2J_6 durch Jod ersetzt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1607.)

Odling, Ueber die *Bezeichnung der Paraffine und deren Abkömmlinge.* (Philos. Mag. [5] **1.** 205; Ber. Chem. Ges. **9.** 1679.)

Armstrong, Ueber die *Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1680; C. Bl. 1876. 547.)

A. Butlerow, Ueber *Diisobutylen.* Wie bekannt, betrachtet Schneider die Condensationsproducte der Olefine als besondere, von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe verschiedene Verbindungen. Die vorliegenden Untersuchungen des Vfs. sprechen gegen diese Anschauung. Das aus Isobutylen hergestellte Diisobutylen besitzt alle für die Olefine charakteristischen Eigenschaften. Es addirt nämlich Brom und verbindet sich mit Haloidwasserstoffsäuren zu Alkylhaloiden. Die Jodwasserstoffverbindung mit feuchtem Ag_2O behandelt, liefert einen Octylalkohol (Siedep. 146,5°—147,5°), der einen an Pentamethyläthol erinnernden campherartigen Geruch hat, bei —20° zu einer weissen nadelartigen Masse erstarrt und, wahrscheinlich in Folge von Hydratbildung, hartnäckig Wasser zurückhält. In der Absicht die Structur des Diisobutylens und des ihm entsprechenden Alkohols zu ermitteln, wurden Oxydationsversuche veranstaltet, aus welchen es sich ergeben hat, dass beide Verbindungen unter dem Einflusse von CrO_3 mit PO_3H Aceton und Trimethylessigsäure liefern. Diese Oxydationsproducte erlauben die Structur des Kohlenwasserstoffes durch die Formel $(CH_3)_2.C{=}CH.C(CH_3)_3$ auszudrücken, sind aber nicht die einzigen. Neben ihnen bildet sich CO_2, Essigsäure und ähnlich, wie bei der Oxydation von Trimethylcarbinol Isobuttersäure, entsteht hier eine Octylsäure, $C_8H_{16}O_2$. Das Auftreten der letzteren ist der Vf. durch die Annahme: Diisobutylen gehe bei der Oxydation, Wasser aufnehmend und abscheidend, in den Kohlenwasserstoff $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}{>}C.CH_2.C(CH_3)_3$ und alsdann in den primären Alkohol $\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}{>}CH.CH_2C(CH_3)_3$ über, zu erklären geneigt. Sollte besagter Kohlenwasserstoff wirklich zugegen sein, so müsste er unter dem Einflusse oxydirender Wirkungen, als eine der Reihe C_nH_{2n} angehörige Verbindung, an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung Spaltung erleiden und so das Keton $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_3$ liefern. Dies scheint auch wirklich der Fall zu sein. Es ist nämlich gelungen, eine ketonartige Substanz von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O$ unter den Oxydationsproducten aufzufinden. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1687.)

A. Villiers, Ueber das *Margarylchlorid und seine Derivate.* Dasselbe wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf margarinsaures (palmitinsaures) Natron erhalten. Die Reaction begann bei gewöhnlicher Temperatur und wurde durch gelindes Erwärmen zu Ende gebracht. Das Product wurde in siedendem Benzin gelöst und heiss filtrirt, worauf man nach dem Verdunsten des Benzins und Trocknen im Kohlensäurestrome eine feste bräunliche Substanz erhielt, welche sich als Margarylchlorid, $C_{32}H_{31}ClO_2$, erwies. Dasselbe

schmilzt bei 50°, brennt mit grünlicher Flamme, entwickelt in feuchter Luft Salzsäuredämpfe, zersetzt sich mit heissem Wasser rasch in Salzsäure und Margarinsäure, besitzt aber keinen sauren Geschmack, woraus folgt, dass das Wasser in der Kälte die Zersetzung nur langsam bewirkt. Durch Behandlung dieses Chlorides mit gepulvertem Natronhydrat erhielt Vf. *Margarylanhydrid* $(C_{33}H_{31}O_3)_2$ vom Schmelzp. 64°. Mit $^1/_2$ Aeq. Glycerin erhitzt, geht das Margarylchlorid in *Chlorhydrodimargarin*, $C_3H_2(HCl)(C_{33}H_{31}O_4)_2$, über nach der Gleichung:

$$2\,C_{33}H_{31}ClO_3 + C_3H_8O_6 = C_3H_2(HCl)(C_{33}H_{31}O_4)_2 + HCl + H_2O_2.$$

Gleichzeitig bildet sich Monomargarin, wahrscheinlich aus Margarinsäure, die durch Einwirkung des abgespaltenen Wassers auf das Chlorid entstanden ist. Nach dem Behandeln der Masse mit Wasser, Aether und Kalk, um das überschüssige Glycerin und etwa entstandene Margarinsäure zu entfernen, hat man ein Gemenge von Margarin und Chlorhydrodimargarin. Die Löslichkeitsdifferenz dieser beiden Körper in Aether gestattet leicht deren Trennung. Das Dimargarin erhält man in Form einer brüchigen, leicht gefärbten Masse vom Schmelzp. 44°. (C. r. **83.** 901.)

E. Demarçay, Ueber die *Angelicasäure aus Römisch-Chamillenöl.* Vf. hat frühere Versuche über diesen Gegenstand, nachdem Fittig in einigen Beziehungen Widerspruch dagegen erhoben hatte, wiederholt und theilt die Resultate ausführlich mit. Für die Constitution der Angelicasäure schlägt er die Formel $CH_3—CH<^{CO_2H}_{CH=CH_2}$ vor. (C. r. **83.** 906.)

L. Portes, Ueber das *Vorkommen von Asparagin in süssen Mandeln.* Vf. hat aus süssen Mandeln eine Substanz extrahirt, welche sich nach Eigenschaften und Zusammensetzung als identisch mit dem Asparagin erwies. (C. r. **83.** 912.)

C. Böttinger, Ueber die *Einwirkung der Blausäure auf Brenztraubensäure.* Indem Vf. an seine Versuche über die Einwirkung von Blausäure und Salzsäure resp. Ameisensäure auf Brenztraubensäure (1876. 564) erinnert, theilt er weiter mit, dass hierbei Milchsäure entsteht. Ferner wurde Verf. auf einige Substanzen aufmerksam, welche er bei verschiedenen Operationen erhielt, u. A. ein in schönen Nadeln krystallisirendes Chlorcalciumdoppelsalz, $[(C_3H_5caO_3 + CHcaO_3) + CaCl_2 + 10\,H_2O]$. Bei einem anderen Versuche wurde eine Säure gewonnen, welche mit Alkalicarbonat stürmisch Kohlensäure entwickelte und aus dieser Lösung durch Salzsäure in grauen kleinen Nädelchen gefällt wird. Dieselbe ist stickstofffrei, schmilzt noch nicht bei 250° und sublimirt mit Hinterlassung von Kohle, offenbar unter Zersetzung. Bei der Analyse ergaben sich Zahlen, welche zwischen den Formeln $C_7H_{10}O_7 = 2(C_4H_6O_5) — CO_2 — H_2O$ oder $C_7H_8O_7 = 2(C_3H_4O_3) + CH_2O_2 — H_2O$ die Wahl lassen. Diese Bildung der Milchsäure aus Brenztraubensäure dürfte wohl die beste Stütze für die Formel der letzteren $CH_3—CO—COOH$ sein. Ueber die Entstehung der Milchsäure lassen die Versuche die Wahl zwischen folgenden Annahmen: 1. Die Brenztraubensäure zerfällt zunächst in Aldehyd und Kohlensäure. Ersterer verbindet sich mit der Blausäure zu $CH_3—CH(OH)CN$, und durch Verseifung dieser Substanz entsteht Milchsäure. 2. Die Brenztraubens. addirt zunächst Blaus. u. erzeugt: $CH_3—C(CN)(OH)—COOH$. Dieser Körper verliert direct Kohlensäure und die Sache liegt analog Fall 1. oder aber er wird verseift und es entsteht thatsächlich Oxybernsteinsäure, welche in Folge der obwaltenden Bedingungen, durch Verlust von Kohlensäure, in Milch übergeht. — Schliesslich erwähnt Verf. noch andere Versuche, welche die leichte Zersetzbarkeit der Brenztraubensäure darthun. Unter Anderem theilt er mit, dass er durch Erhitzen eines Gemenges von Brenztraubensäure, absoluter Blausäure und Salzsäure eine ungemein heftige Reaction erhielt und aus dem Reactionsproducte durch Ausschütteln mit Aether ein Gemenge zweier festen Säuren erhielt, von denen die eine, leichter lösliche, Brenztraubens. war u. die andere bei der Analyse Zahlen gab, welche die Wahl zwischen der Formel der Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$, und der Mesacons., $C_5H_6O_4$, lassen. Letztere Annahme hat für den Vf. die grösste Wahrscheinlichkeit. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1621.)

A. Popoff und **Pavlovski,** *Ueberführung von Monochlorvaleral in Isopropyloxyessigsäure.* Da diese Umwandlung von den Vffn. ausgeführt wurde, so nehmen sie an, dass in ersterem das Chloratom zunächst der COH-Gruppe steht. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1606.)

W. R. Hodgkinson, Ueber *Phosphor-* und *Arsencyan.* Da Chloroform mit Ammoniak Formonitril oder Cyanwasserstoff liefert, so glaubt Vf. durch Anwendung von Phosphor- und Arsenwasserstoff an Stelle des Ammoniaks analoge Verbindungen zu erhalten. Chloroform und Jodoform wurden auf verschiedene Weise mit nascirendem Phosphorwasserstoffe zusammengebracht, aber immer mit negativem Erfolge. Andererseits liess man eine Lösung von Jodoform in wasserfreiem Alkohol oder Aether auf Arsenwasserstoff wirken u. erhielt einen rothbraunen amorphen Niederschlag, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff, Jod u. Arsen enthielt und in den meisten Lösungsmitteln unlöslich war. (Chem. N. **34.** 203.)

L. Prunier, Untersuchungen über den *Quercit.* Vor Kurzem (1876. 485) theilte Verf. mit, dass er durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Quercit letzteren in Folge einer eigenthümlichen Reaction in Benzol gespalten habe. Daneben entstehen noch ölige Tropfen, welche aus Jodhydraten von Kohlenwasserstoffen und anderen jodirten Producten

bestehen, die weniger flüchtig als Benzol sind. In dem Augenblicke der Reaction ist die fast farblose Flüssigkeit ein sehr complicirtes Gemenge und Verf. wiederholte daher dieselbe, indem er die Fraction 120—180° von Neuem mit 30—40 Thln. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure 20 Stdn. lang in zugeschmolzenen Röhren auf 190—200° erhitzte. Hierdurch erhält man eine bei 65° siedende Flüssigkeit. Dieselbe wird durch Brom nicht angegriffen. Auch rauchende Salpetersäure ist ohne Wirkung. Das Product besitzt die Eigenschaften der Hydrüre der Fettreihe und die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{14}$. Die Dampfdichte ist 2,99 (theor. 2,98). Es liegt also ein Hydrür des Hexylens vor. — Es ist dem Verf. weiter gelungen, aus den Reactionsproducten auch Chinon, $C_{12}H_4O_4$, zu isoliren. Im Rohproducte scheint dasselbe noch von Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$, begleitet zu sein. Beide, das Chinon sowohl als auch das Hydrochinon, entstehen direct aus Quercit und unter denselben Bedingungen wie aus Chinasäure, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein. Daher ist diese Entstehungsweise des Chinons nicht mehr für die Gegenwart der Chinasäure allein charakteristisch, sondern findet auch Anwendung auf den Quercit. — Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Quercit bildet sich ferner eine gewisse Menge von Phenol, doch in zu geringer Menge, um völlig rein abgeschieden werden zu können. Seiner Formel nach steht das Phenol, $C_{12}H_6O_2$, zwischen dem Benzole, $C_{12}H_6$, und dem Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$, oder dem Chinon, $C_{12}H_4O_4$. Dies sind successive Glieder unter den Reductionsproducten des Quercits. Es entstehen ferner noch höher oxydirte Producte, welche bei Dunkelrothglühhitze entweichen und Protokatechin zu enthalten scheinen. Um die quantitativen Mengen aller dieser Producte festzustellen, behandelte Vf. vorsichtig 16 Grm. Quercit mit ungefähr 1 Kilogrm. gesättigter Jodwasserstoffsäure und erhielt folgende Resultate:

1. Krystallisirbares Benzol, $C_{12}H_6$,	4 C.-C.	entsprech.	ca. 8	Grm.	Quercit	
2. Phenol, $C_{12}H_6O_2$, u. verschiedene saure in Aether lösliche Körper	1 Grm.	„	„ 1	„	„	
3. Chinon u. Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$,	2 „	„	„ 3	„	„	
4. Anderere Oxychinone	1 „	„	„ 1	„	„	
5. Jodirte flücht. Producte (in Hexylwasserstoff umwandelbar)	1 „	„	„ 1	„	„	
6. Regener. Quercit	1 „	„	„ 1	„	„	
			15 Grm.			

Der Verlust von $^1/_{16}$ wird wahrscheinlich nur in Benzol bestehen, welches durch seinen Geruch in allen Flüssigkeiten deutlich wahrnehmbar ist. Alle diese Körper gehören der aromatischen Reihe an und dies betrachtet Vf. als einen definitiven Beweis, dass der Quercit den Uebergang von der fetten Reihe zur aromatischen bildet. Quercit und Chinasäure, welche ein Methylderivat von ersterem zu sein scheint, schliessen sich der aromatischen Reihe als Additionsproducte an, vergleichbar dem Benzolhexachloride, indem der Sättigungsgrad aller dieser Körper um 2 Einheiten geringer ist als der der entsprech. Körper aus der fetten Reihe, z. B. das Hexylenhydrür:

Hexylenhydrür	$C_{12}H_{14}$	oder	$C_{12}(H_2)_6[H_2]$,
Benzolhexachlorid	$C_{12}H_6Cl_6$	„	$C_{12}(H_2)_3(Cl_2)_3[—]$,
Quercit	$C_{12}H_{12}O_{10}$	„	$C_{12}(H_2)(H_2O_2)_5[—]$,
Chinasäure	$C_{14}H_{12}O_{12}$	„	$C_{12}H_2(H_2O_2)_4(C_2H_2O_4)[—]$.

(C. r. **83**. 903.)

P. Griess, Neue Untersuchungen über *Diazoverbindungen*. Zur *Constitution der Diazobenzoësäureverbindungen:* Salpetersaure u. halbsalpeters. Orthodiazobenzoësäure, schwefelsaure u. $^2/_5$-schwefelsaure Metadiazobenzoësäure, Hydrodiazobenzoësäure, salzsaure Hydrodiazobenzoësäure, hydrodiazobenzoës. Barium. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1653.)

R. Schiller und **R. Otto,** Ueber den *Benzolsulphonsäureäthyläther*. Während bekanntlich das Chloranhydrid der Paratoluolsulphonsäure sich leicht durch Einwirkung von Weingeist ätherificiren lässt (Jaworsky, 1865. 1038; Otto, 1867. 96), zeigt das Benzolsulphonchlorid eine bewundernswerthe Beständigkeit gegen Weingeist und wird dadurch nicht in den Aether der Benzolsulphonsäure übergeführt. Gericke hat in seiner Abhandlung: „über *Sulphobenzid*" angegeben, dass sich der Aether der Benzolsulphonsäure beim Erhitzen des Bleisalzes der Säure mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre auf 100° bilde und beschreibt denselben als eine in feinen, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, in Wasser leicht, weniger in Weingeist löslichen und schon durch langes Kochen mit Wasser zersetzt werdenden Nadeln krystallisirende Verbindung. Den Vffn. hat es nicht gelingen wollen, den Aether unter den von Gericke angegebenen Bedingungen aus Jodäthyl und benzolsulphonsaurem Blei darzustellen, auch beim Erhitzen bis auf 140—150° fand die Bildung des *Aethers* nicht Statt und ebenso wenig vermochten sie denselben aus dem Bleisalze und *Bromäthyl* zu erhalten. Sehr leicht entstand der Aether hingegen, als man auf eine Lösung

von Natriumalkoholat Sulphobenzolchlorür einwirken liess. Es bildet ein gelbl. gefärbtes, schwach weinartig riechendes Oel, welches schwerer als Wasser ist, sich in jedem Verhältnisse in Aether, Alkohol und Benzol, nicht in Wasser auflöst und schon beim Kochen mit Wasser sich leicht in Weingeist und Benzolsulphonsäure zerlegt. Verff. vermuthen, dass die nadelförmigen Krystalle, welche Gericke für den Aether angesehen hat, benzolsulphonsaures Blei gewesen sind, welches beim Erhitzen unter Druck sich reichlich in dem Jodäthyl auflöst und beim Erkalten aus demselben in kleinen Nadeln krystallisirte, welche in Wasser leicht löslich sind. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1638.)

R. Biedermann und **Conen**, Ueber *Disuccinylphenylendiamin.* Dieses entsteht durch Einwirkung von Bernsteinsäure oder Succinylchlorid oder auch Bernsteinsäureanhydrid auf Metaphenylendiamin, $C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$. Die Formel desselben ist $C_6H_4<^{N=(CO)_2.C_2H_4}_{N=(CO)_2C_2H_4}$. Es ist krystallinisch und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; nur Eisessig löst es in geringer Menge; Schmelzp. über 360°. Es sublimirt bei Rothglühhitze. — Wie die Bernsteinsäure, so liefert auch Phtalsäureanhydrid mit den Diaminen Verbindungen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1668.)

Garnitsch-Garnitzky, Ueber die *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Anilin, Toluidin, Acetylen etc.* Vf. liess Kohlenoxyd, welches in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gelöst war, auf die genannten Körper einwirken und erhielt ziemlich beständige, krystallinische, wahrscheinlich zum Ammoniaktypus gehörige Körper, in welchen aller Wahrscheinlichkeit nach das Kupfer in demselben Zustande wie das Eisen in den Ferro- und Ferridcyanverbindungen enthalten ist. Kohlenoxydfreie ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür geben zwar auch krystallinische Körper unter bedeutender Wärmeentwickelung, doch sind letztere unbeständig, oxydiren sich rasch an der Luft, was auf ihre Zugehörigkeit zum Oxydultypus hindeutet. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1606.)

Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber das *Chloriren von Metachloranilin.* Hierbei entsteht Orthodichloranilin (Schmelzp. 71,5°), Paradichloranilin (Schmelzp. 50°) und zwei Trichloraniline. Das eine Trichloranilin (Schmelzp. 95°) ist mit dem durch Reduction von $C_6H_3Cl_3NO_2$ (Schmelzp. 58) erhaltenen identisch; das andere schmilzt bei 67,5°, liefert ein Acetylderivat, welches bei 120—122° schmilzt, und giebt, mit salpetriger Säure und Alkohol behandelt, das benachbarte $C_6H_3Cl_3$ (Schmelzp. 53—54°, Siedep. 218—219°). Das bei 55—56° schmelz. Nitroderivat des Letzteren liefert mit weingeistigem Ammoniak $C_6H_2Cl_3(NO_2)(NH_2)$, welches bei 162—163° schmilzt und aus dem durch Einwirkung von NO_2 und Alkohol Orthodichlornitrobenzol (Schmelzp. 43°) gewonnen wird. Beim Glühen des Platindoppelsalzes der aus dem Trichloranilin (Schmelzp. 67,5°) hergestellten Diazoverbindung mit Soda wird das benachbarte $C_6H_3Cl_4$ (Schmelzp. 45°, Siedp. 254°) erhalten, dessen Nitroderivat bei 64,5° schmilzt und zu $C_6HCl_4NH_2$ (Schmelzp. 118°) reducird wird. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1688.)

A. Popoff und **A. Fuchs** erhielten durch *Oxydation von Benzylisopropylketon Benzoë- und Isobuttersäure.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1605.)

W. R. Hodgkinson und **G. C. Matthews**, Ueber ein *secundäres Oxydationsproduct bei der Reduction von Zinndiäthylchlorid.* Wenn man eine wässrige Lösung von Zinndiäthylchlorid oder -bromid mit Zink behandelt, so entsteht durch einen secundären Oxydationsprocess eine geringe Menge eines gelblich-grünen Körpers. Nach dem Waschen mit Aether, starker Salzsäure und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ergab die Analyse die Formel $C_5H_{15}SnO_2$. Der Körper verbindet sich nicht mit Säuren. Er schmilzt und verflüchtigt sich leicht bei 100°. (Chem. N. **34.** 203.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Al. Schmidt, Ueber die *Beziehung des Kochsalzes zu einigen thierischen Fermentationsprocessen*: Die Gerinnung der Milch durch Lab; Verdauung von Eiweisskörpern durch Pepsin und Salzsäure; Faserstoffgerinnung. (Pflüger's Archiv **13.** 93; Med. C.-Bl. **14.** 836.)

A. Kunkel, Ueber das *Verhältniss der mit dem Eiweisse verzehrten zu der durch die Galle ausgeschiedenen Schwefelmenge.* (Med. C.-Bl. **14.** 838.)

A. Perewoznikoff, Zur Frage von der *Synthese des Fettes.* Bis jetzt hat Niemand bezweifelt, dass die durch Verseifung des Fettes im Dünndarme sich bildenden Seifen durch die Chylus- und Blutgefässe resorbirt werden. Röhrig aber, von der Ansicht ausgehend, dass die Natron- und Kaliseifen, im Blute Kalk und Magnesia begegnend, sich in unlösliche kalkige und magnesiale verwandeln, ist der Meinung, dass die ersteren sich im Blute nicht befinden. Um sich davon zu überzeugen, hat Röhrig das Blut von Hunden genau untersucht und keine Spur von Seife gefunden. Durch seine Untersuchungen will Röhrig nicht die Folgerungen aus den Experimenten von Radziejewsky, die da zeigten, dass fette Seifen als Material der Synthese des Fettes dienen können, bestreiten. Kühne ist der Meinung, dass die Synthese des Fettes in den Fettzellen geschehen könnte, Radziejewsky

aber, dass dieses auch im Epithelium der Gedärme und in den Blutkörperchen Statt findet, wofür er aber keine Facta citirt.

Nimmt man die Untersuchungen von Röhrig für bewiesen an, so sollen die in den Gedärmen resorbirten Seifen dort verschwinden, nachdem sie in andere Verbindungen getreten. Um dieses zu prüfen, hat Verf. eine Reihe von Experimenten unternommen, um zu untersuchen, ob die Synthese des Fettes aus Seifen und Glycerin im Darmepithelium und in den Zotten Statt findet. Die Untersuchungen wurden an Hunden gemacht, die mit Eiweiss, Glycerin und gewöhnlicher, von Fett durch mehrmalige Reinigung in kochendem Aether befreiter Medicinalseife gefüttert wurden. Anders noch wurde ein Gemisch von Seife und Glycerin unmittelbar in den Dünndarm eingeführt. Wegen der Controle wurden parallele Experimente mit hungernden, Eiweiss fressenden und Fett fressenden Hunden, sowie auch mit solchen, denen unmittelbar nur Seifenlösung ohne Glycerin in das Duodenum eingespritzt wurde, geübt. Eines der Experimente beschreibt Vf.: Den 3. September d. J. wurden einem Hunde von 13 Kilo Gewicht, der 3½ Tage hungerte, in das Duodenum unter den Ductus choledochus et pancreaticus 200 C.-C. einer 4 Grm. Seife und 5 Grm. Glycerin enthaltenden Lösung eingespritzt. Nach 1½ Stunden wurde der Hund erstickt und sogleich untersucht. Die Chylusgefässe des Mesenteriums des Dünndarms sahen wie gewöhnlich nach Fettnahrung aus. In der aus dem Ductus thoracicus genommenen milchigen Flüssigkeit konnte man bei mikroskopischer Untersuchung Fetttropfen in grosser Zahl und verschiedener Grösse wahrnehmen. Einige Theile des frischen Dünndarms wurden auf ¼ Stunde in 1 procent. und ¼ procent. Lösung von Ueberosmiumsäure oder in spirituöse Lösung von rad. Alkannae, welche das Fett roth färbt, gelegt. Die mikroskopischen Präparate wurden durch Zerzupfen von mit einer Scheere abgeschnittenen Zotten vorbereitet und in Glycerin beobachtet. In dem Gewebe der Zotten und den Epithelialzellen waren kleinere Fetttropfen, im Centralcanale des ersteren auch grössere zu bemerken. Im Sehfelde waren freie Fetttropfen, die wahrscheinlich aus dem Centralcanale während der Vorbereitung des Präparates herausgetreten sind, was sich durch Aufhalten von Fett bei dem abgeschnittenen Theile der Zotte beweisen lässt.

Diese Experimente bringen den Verf. zu der Meinung, dass wie im Darmepithelium so auch vielleicht im Gewebe der Zotten sich aus Seife und Glycerin Fette bilden. Den chem. Theil dieser Frage bearbeitet er jetzt und wird ihn in einem der russischen medic. Journale veröffentlichen. (Med. C.-Bl. **14.** 851.)

R. von den Velden, Ueber die *Ausscheidung der gepaarten Schwefelsäuren im menschlichen Harne.* Gepaarte Schwefelsäuren (Baumann, 1876. 184) sind ein constanter Bestandtheil des normalen menschlichen Harnes. Ihre tägliche Ausscheidungsgrösse schwankt unter normalen Verhältnissen je nach der Gährung und der mehr oder minder regen Verdauungsthätigkeit innerhalb weiterer Grenzen (0,6175 bis 0,0944 bei 30 Bestimmungen). Ziemlich constant ist dagegen das Verhältniss zwischen derjenigen Schwefelsäure, die in Form von Sulphaten, und derjenigen, die in gepaarter Verbindung ausgeschieden wird. Bei 30 Bestimmungen fand sich im Mittel 1 : 0,1045 (Schwankung 1 : 0,1442—1 : 0,0708). Diese Proportionalität findet sich c. p. auch in solchen Urinen, in denen einer der normalen Bestandtheile auffallend prävalirt (Urate, Phosphate, Wasser) und in solchen, welche pathologische Beimischungen enthalten (Zucker, Albumen, Gallenbestandtheile). Vermehrt ist die Menge der gepaarten Schwefelsäuren in denjenigen Urinen, bei welchen a. durch toxische oder therapeutische Eingriffe ihr organischer Paarling im Körper gebildet worden ist (Carbol, Salicin und viele andere der Benzolgruppe angehörige Verbindungen), und b. in denjenigen, welche durch Störung der Darmfunctionen einen erhöhten Indicangehalt besitzen (Incarceration, Peritonitis, Koliken, Obstipation). (S. a. Jaffé, C.-Bl. 1876. 36; Med. C.-Bl. **14.** 866.)

Jolyet und **Regnard,** Ueber *die durch Einathmung von Amylnitrit bewirkten Modificationen in der Zusammensetzung des Blutes und der Respirationsproducte.* (Gaz. méd. de Par.; Med. C.-Bl. **14.** 860.)

S. Wolffberg, Ueber den *Ursprung u. die Aufspeicherung des Glykogens im thierischen Organismus.* Während die Eigenschaft der Kohlenhydrate, Glykogen zu bilden, durch zahlreiche Versuche festgestellt ist, erscheint die Glykogenbildung aus gefüttertem Eiweiss immer noch der Controverse unterworfen. Des Vfs. Versuche mit Hühnern zeigen, dass bei Eiweissfütterung in der That Glykogen gebildet wird und dass dasselbe sehr schnell beim Hungern wieder verschwindet. Vf. bespricht hiernach die bisherigen Hypothesen der Glykogenbildung und die Einwände gegen die Ersparnisstheorie und zeigt schliesslich durch directe Versuche, dass die Glykogenmengen in der Leber mit steigender Eiweissfütterung zunehmen. Das Glykogen bildet sich nach dem Vf. fortwährend im Organismus bei der Zersetzung des Eiweisses als Zwischenproduct. Je nach den Bedingungen, welche gerade im Organismus herrschen, wird dasselbe weiter zersetzt oder es häuft sich in der Leber an. Das in einem gegebenen Augenblicke in der Leber befindliche Glykogen ist daher kein directer Ausdruck für die Menge des gebildeten Glykogens. (Ztschr. für Biol. **12.** 266; Med. C.-Bl. **14.** 890.)

Böhm und **Berg**, Beiträge zur *Pharmakologie des Jods*. (Arch. für exp. Path. **5.** 329; Med. C.-Bl. **14.** 876.)

7. Analytische Chemie.

H. W. Vogel, Ueber eine *empfindliche spectralanalytische Reaction auf Thonerde und Magnesia*. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1641.)

H. Kämmerer, Ueber die *Anwendung des Tannins bei der Wasseranalyse*. Das Tannin ist ein wirkliches Gruppenreagens für eine grosse Anzahl und gerade die am leichtesten in Fäulniss übergehenden Körper thierischer Abstammung, wie Eiweissarten, Leim etc., die auch besonders leicht und häufig in das Grundwasser gelangen, dasselbe verunreinigen können und nach den jetzt herrschenden Ansichten in dem Trinkwasser als besonders gefährlich gelten müssen. Vf. hat hierüber Versuche angestellt und kommt zu folgenden Schlüssen:

1. Das Vorkommen des Leimes im Grundwasser kann nicht mehr bezweifelt werden. In einzelnen Fällen findet sich derselbe sogar in verhältnissmässig sehr grosser Menge darin. 2. Als ein geeignetes Reagens zur Auffindung desselben und ähnlicher Stoffe erweist sich das Tannin, und sollte bei zu hygienischen Zwecken ausgeführten Wasseranalysen die Prüfung damit niemals unterbleiben. 3. Die Gegenwart von Salzen und anderen im Wasser vorkommenden Verbindungen kann die Fällungen durch Tannin verzögern. Die Beurtheilung der Reinheit eines Wassers auf Grund der Tanninreaction darf daher erst nach 24stünd. Einwirkung des Tannins geschehen. 4. Jedes Wasser, welches durch Tannin in erheblichem Grade Trübung erleidet, muss zum Gebrauche als Trinkwasser für gefährlich gelten. Für die Beurtheilung erscheint es gleichgültig, ob ein Niederschlag sofort oder erst nach längerer Zeit entsteht, weil die Zeitdauer bis zum Eintritte oder zur Vollendung der Fällung weniger von der Natur des durch Tannin fällbaren Körpers, als von die Fällung hemmenden anderen im Wasser gelösten Stoffen abhängt. (J. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 322.)

H. Kämmerer, Ueber einige Methoden der *Wasseranalyse*. Vf. wendet sich in dieser Arbeit gegen die Einwände, welche durch Böttger und Wittstein (1876. 134) gegen seine Nachweisung der salpetrigen Säure in Trinkwässern (1875. 360) erhoben worden sind und geht dann auch auf das ein, was Fresenius gegen die vom Vf. erhobenen Bedenken erwidert hat (1876. 761). (J. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 316.)

J. Puls, Ueber *quantitative Eiweissbestimmungen des Blutserums und der Milch*. Für das Blutserum empfiehlt Vf. folgende Methode: Man versetzt mit Essigsäure bis zur eben sauren Reaction, dann mit so viel Alkohol, dass der Gehalt der Flüssigkeit an absolutem Alkohol 70 p. c. beträgt, erhitzt zum Sieden, wäscht mit Alkohol von 70 p. c. aus (bei 10 Grm. Serum sind hierzu 150—200 C.-C. Alkohol nöthig), dann mit absolutem Alkohol und Aether. Durch Veraschen des Eiweiss wird die Menge der darin enthaltenen Salze bestimmt und von dem Gewichte des Eiweiss in Abzug gebracht. — Im alkoholischen Filtrate ist kein Eiweiss nachweisbar. Die aus demselben Serum erhaltenen Eiweissmengen schwankten in 7 Versuchen zwischen 7,92 u. 7,99 p. c. Zum Vergleiche wurde Serum mit schwefelsaurem Natron gesättigt und das Eiweiss durch Erhitzen etc. abgeschieden; die erhaltenen Werthe sind im Mittel um 4,4 p. c. niedriger, wie die mit der Alkoholmethode erhaltenen. Für die Kuhmilch verglich Verf. die Methode von Brunner und von Hoppe-Seyler mit der Alkoholfällung bei ein und derselben Quantität Milch. Die erste Methode ergab 0,86—1,81—2,06 p. c. Eiweiss, also wechselnde Werthe wegen der Löslichkeit des ausgefällten Caseïn; die zweite 3,23 und 3,18 p. c., die Alkoholfällunng endlich 3,43 und 3,40 p. c., also um 0,2 p. c. höher, wie die zweite Methode. Durch besondere Versuche überzeugte sich Vf. von der Löslichkeit des Milchzuckers in Alkohol. Im Anschlusse daran prüfte Vf. noch die Methoden für die Fettbestimmung in der Kuhmilch und zwar wurde das Fett einerseits aus den bei der Fällung erhaltenen alkohol.-ätherischen Auszügen gewonnen (a), andererseits nach der Trommer'schen Methode (b), drittens durch Ausziehen des mit Essigsäure gefällten Caseïn mit Aether nach Hoppe-Seyler (c). Alle drei Methoden lieferten ganz nahe aneinanderliegende Werthe, die Trommer'sche Methode jedoch nur bei Anwendung grösserer Aethermengen. — Besondere Schwierigkeiten macht bekanntlich die Bestimmung des Eiweiss in der menschlichen Milch. Bei der Brunner'schen Methode fand Vf. wiederum Eiweiss im Filtrate; die Resultate stimmten nur dann unter einander überein, wenn die Milch deutlich angesäuert wurde; gute Resultate gab die Alkoholfällung. Der Gesammteiweissgehalt der Milch ($10^1/_2$ Monate dauernde Lactation) betrug nur 0,95 p. c. (Pflüger's Arch. **13.** 176; Med. C.-Bl. **14.** 920.)

T. T. Monell, *Volumetrische Bestimmung des Weingeistes*. Setzt man ein Kobaltsalz zu einer weingeistigen Lösung von Schwefelcyanammonium, so entsteht eine tiefblaue Färbung. Letztere verschwindet rasch auf Zusatz von Wasser und erscheint auf Zusatz von Weingeist wieder. Ein und derselbe Procentgehalt an Weingeist und Flüssigkeitsvolum mit ein und demselben Farbengehalte der blauen Lösung giebt stets genau dieselbe Farbenintensität, in welcher Ordnung man Weingeist und Wasser zusetzen mag. Es ist

möglich, bis auf $^1/_4$ p. c. die Weingeistmenge in Mischungen auf diese Weise rasch volumetrisch zu ermitteln. Giesst man in einen Cylinder eine abgemessene Menge der dunkelblauen Stammflüssigkeit und dazu die zu prüfende Mischung, bis eine Farbe wie die eines Streifen blassblauen Glases erreicht ist, so wird das Volum der so gefärbten Flüssigkeit um so grösser sein, als die Mischung reicher an Weingeist ist. Diese einmal bestimmten Volumina würden stets sich gleich bleiben und die am Cylinder verzeichneten Procente können sofort abgelesen werden. Die Stammflüssigkeit ist stets mit Weingeist von gleicher Stärke und mit dem nämlichen Streifen blauen Glases herzustellen. Von den Kobaltsalzen wurde das Nitrat am geeignetsten befunden. Gefärbte Branntweine können direct geprüft werden, nur erscheint dann die Farbe natürlich nicht blau, sondern grün; man hat daher zwei Cylinder, welche die fragliche Flüssigkeit enthalten, nöthig, einen zum Verdünnen und einen, um dem Glasstreifen gegenüber dieselbe Farbe hervorzubringen. Die Kobaltlösung kann neutral oder schwach sauer sein und soll möglichst wenig Wasser enthalten. (Amer. Chem.; Pharm. Centralh. 17. 394.)

Volumchemische Studien,

von

W. Ostwald.

I. Ueber das Berthollet'sche Problem.

Auf die Frage, wie in wässeriger Lösung zwei Säuren sich in eine Basis theilen, wenn Alles gelöst bleibt, giebt bekanntlich die gewöhnliche chemische Analyse keine Antwort. Dass man durch besondere Kunstgriffe auf chemischem Wege einen Einblick in diese Verhältnisse gewinnen kann, haben Berthelot und St. Martin gezeigt (Ann. de Chim. et de physique (4) **26**. 433. 1872), ihr Verfahren aber ist, wie der Natur der Sache gemäss jedes, das mit chemischen Mitteln an die Frage herantritt, keineswegs einwurfsfrei. Denn eine strenge Prüfung auf ihre Zuverlässigkeit bestehen nur solche Methoden, welche ohne Eingriff in die chemischen Verhältnisse des Untersuchungsobjectes die chemische Veränderung mittels einer durch dieselbe bedingten physikalischen zu messen gestatten. Von solchen sind bisher mit Erfolg zwei angewendet worden: von A. Müller die ihrer Natur nach auf sehr wenig Objecte beschränkte calorimetrische (Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **6**. 123. 1875) und von J. Thomsen, die auf Wärmeerscheinungen beruhende, welche von sehr allgemeiner Anwendbarkeit ist und die genauesten und zuverlässigsten Resultate (Pogg. Ann. **138**. 65. 1869) ergeben hat. Leider lassen sich solche nur mit einem grossen Aufwande von Hülfsmitteln und Geschicklichkeit erreichen und die Methode hat kaum je Aussicht, Eingang in die chemischen Laboratorien zu gewinnen.

In Folgendem werde ich ein Verfahren entwickeln, welches mindestens ebenso allgemein anwendbar ist, wie das calorimetrische und dazu in den Anforderungen, die es an die Hülfsmittel und Geschicklichkeit des Experimentirenden stellt, das Maass des Gewöhnlichen in keiner Weise überschreitet. Es beruht auf der Messung der zugänglichsten aller physikalischen Constanten, des spec. Gewichtes*. Denn bei chemischen Vorgängen in wässerigen Lösungen finden im Allgemeinen Volumänderungen Statt; sind nun dieselben von einem Stoffe zum anderen verschieden, so ergiebt bei gleichzeitiger Wirkung zweier Stoffe die Messung der Aenderung das Verhältniss der resp. Wirkungsgrössen.

---

*Während der Ausführung vorliegender Arbeit stiess ich bei der Zusammenstellung der einschlägigen Literatur auf eine sehr gründliche Abhandlung von K. Hofmann (Pogg. Ann. **133**. 575. 1868), die einen allerdings erfolglos gebliebenen Versuch enthält, die Dichtigkeiten (und die Brechungsexponenten) zur Beantwortung einer ähnlichen Frage anzuwenden. Auf Grund derselben muss ich Hofmann die Priorität der Idee zugestehen und kann, wiewohl ich unabhängig von ihm gearbeitet habe, für mich nur die erste erfolgreiche Anwendung derselben in Anspruch nehmen.

Als Beispiel für die Ausführung dieser Methode gebe ich zwei Versuchsreihen über die Wirkung der Schwefel- und Salpetersäure einerseits, der Schwefel- u. Chlorwasserstoffsäure andererseits auf Natron. Ich schliesse mich dabei eng der erwähnten Arbeit von THOMSEN an, da ein durchgehender Vergleich mit den Resultaten derselben über den Werth oder Unwerth der neuen Methode entscheiden muss.

Zur Ausführung der Versuche stellte ich verdünnte Lösungen von Natron* u. den drei Säuren her, die sich genau Volum für Volum sättigten. So verdünnt, wie THOMSEN sie anwendet, konnte ich sie leider nicht nehmen, da die Genauigkeit sonst zu sehr gelitten hätte; die Natronlösung hatte die Zusammensetzung NaO + 102,5 HO, während THOMSEN Lösungen von NaO + 200 HO benutzte; meine war also beinahe doppelt so concentrirt. Die Flüssigkeiten wurden mittelst kalibrirter Büretten mit Erdmann'schem Schwimmer in passenden Mengen abgemessen, sorgfältig gemischt und sodann auf ihr spec. Gewicht untersucht.

Meine Pyknometer fassten etwa 10 C.-C.; sie hatten die von SPRENGEL (Pogg. Ann. **150**. 459. 1873) angegebene Form einer U-Röhre mit horizontalen capillaren Armen und gestatteten ein schnelles und genaues Arbeiten. Die Temperatur der zu wägenden Flüssigkeiten wurde durch ein grosses doppeltes Wasserbad stets auf 20° gebracht; das Thermometer war in Zehntelgrade getheilt. Beim Wägen diente ein ähnlicher Apparat als Gegengewicht, der Gewichtssatz war corrigirt.

Die Fehler bei der Bestimmung des spec. Gewichtes nach dieser Methode betragen höchstens 5 Einheiten der fünften Decimale, entsprechend 0,5 Milligrm., und setzen sich aus den Fehlern dreier Wägungen = 0,3 Mgrm., der Temperaturbestimmung = 0,1 Mgrm. und der Einstellung der Flüssigkeit auf die Marke = 0,1 Mgrm. zusammen. Fernere Abweichungen werden aber durch die Abmessung der einzelnen Lösungen und besonders durch die Kohlensäure-Anziehung der Natronlösung veranlasst und steigern den Gesammtfehler auf 1 Mgrm. oder eine Einheit der vierten Decimale im Maximo. Anfangs erhielt ich bei der Natronlösung noch viel grössere Differenzen, die ich durch folgende Vorrichtung auf das angegebene Maass zurückführte. Die Natronlösung befand sich in einer grossen mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossenen Vorrathsflasche, aus der sie durch einen stets gefüllten Heber mit Quetschhahn unmittelbar in die Bürette strömte. Der Heber ging durch die eine Bohrung; durch die andere führte eine Glasröhre zu einer kleinen Waschflasche, die mit derselben Natronlösung, wie die Vorrathsflasche, gefüllt war. Die beim Abfüllen nachdringende Luft gab auf diese Weise ihren Kohlensäuregehalt ab und nahm so viel Wasserdampf auf, dass sie die Concentration der Lösung nicht ändern konnte. Ausserdem wurde die Natronlösung immer zuletzt zugemischt.

Die folgende Tabelle giebt nun die spec. Gewichte der untersuchten Flüssigkeiten. Der Bequemlichkeit wegen sind Aequivalentformeln benutzt worden; in Folge der Versuchsanordnung drücken also die Formeln der Mischungen gleichzeitig ihre Volumverhältnisse aus. Die erste Spalte enthält die Versuchsnummer, die zweite die Zusammensetzung der Lösungen, die dritte die spec. Gewichte, bezogen auf Wasser von 20° = 100000.

---

*Die Darstellung von chemisch-reinem Natron wurde mir durch die Güte des Hrn. Prof. Dr. C. SCHMIDT ermöglicht; derselbe gestattete mit gewohnter Freundlichkeit die Ausführung vorliegender Arbeit in seinem Laboratorium.

Nr.	Formel	spec. Gew.	Nr.	Formel	spec. Gew.
1	NaO	104047	20	$NaO.SO_3.3NO_5$	102876
2	NaO	104055	21	$NaO.2SO_3.2NO_5$	102872
	Mittel	104051	22	$NaO.3SO_3.2NO_5$	102888
3	SO_3	102970	23	$NaO.4SO_3.2NO_5$	102904
4	NO_5	103084	24	$NaO.^1/_2SO_3.^3/_4NO_5$	102732
5	HCl	101653	25	$NaO.^1/_2SO_3.NO_5$	102735
6	$NaO.SO_3$	102961	26	$NaO.^1/_2SO_3.^3/_2NO_5$	102771
7	$NaO.SO_3$	102958	27	$NaO.2SO_3.NO_6$	102831
	Mittel	102959	28	$NaO.^1/_2SO_3.^1/_2NO_5$	102794
8	$NaO.^5/_4SO_3$	102903	29	$SO_3.NO_5$	103028
9	$NaO.^3/_2SO_3$	102876	30	$NaO.HCl$	101931
10	$NaO.2SO_3$	102856	31	$NaO.HCl$	101930
11	$NaO.3SO_3$	102865		Mittel	101931
12	$NaO.5SO_3$	102891	32	$NaO.2HCl$	101842
13	$NaO.NO_5$	102633	33	$NaO.SO_3.^1/_2HCl$	102509
14	$NaO.2NO_5$	102773	34	$NaO.SO_3.HCl$	102319
15	$NaO.3NO_5$	102848	35	$NaO.SO_3.2HCl$	102134
16	$NaO.SO_3.^1/_4NO_5$	102842	36	$NaO.SO_3.3HCl$	101964
17	$NaO.SO_3.^1/_2NO_5$	102795	37	$NaO.2SO_3.HCl$	102477
18	$NaO.SO_3.NO_5$	102781	38	$NaO.^1/_2SO_3.^1/_2HCl$	102444
19	$NaO.SO_3.2NO_5$	102834			

Ueber die Berechnung der Versuche ist Folgendes zu bemerken. Die spec. Gewichte der vorstehenden Tabelle beziehen sich auf gleiche Volumina der Gemische, welche aus sehr verschiedenen Antheilen der Componenten bestehen. Wollte man, um die Verdichtung oder Ausdehnung durch den chemischen Vorgang zu erfahren, einfach die Differenz zwischen dem gefundenen spec. Gewichte u. dem aus den Componenten berechneten bilden, so erhielte man Zahlen, die sich auf ganz verschiedene chemische Einheiten beziehen. Um diesem Missstande zu entgehen, muss man nur die in vorstehender Tabelle angegebenen Werthe mit der Zahl des in der Formel befindlichen Aequivalentes multipliciren; da beim Ansetzen der Formel stets das des Natrons = 1 genommen worden ist, so sind auf diese Weise alle Verdichtungen auf 1 Aequiv. Natron bezogen und unter sich und mit den Thomsen'schen Wärmeversuchen vergleichbar.

Berechnen wir nun die Versuche, so finden wir Folgendes.

Bei der Verbindung von Natron und Schwefelsäure findet eine Verminderung des spec. Gewichtes Statt, denn

$$\begin{aligned} 1 \text{ Vol. } NaO &= 104051 \text{ (1 und 2)} \\ 1 \text{ Vol. } SO_3 &= 102970 \text{ (3)} \\ \hline \text{Summe} &= 207021 \\ NaO.SO_3 \text{ gefunden} &= 205918 \text{ (6 und 7)} \\ \hline \text{Differenz} & \quad -1103 \end{aligned}$$

(Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Nummer des benutzten Versuches.)

Ein Gleiches gilt für Natron und Salpetersäure

$$\begin{aligned} NaO &= 104051 \\ NO_5 &= 103083 \text{ (4)} \\ \hline & \quad 207134 \\ NaO.NO_5 \text{ gefunden} &= 205266 \text{ (13)} \\ \hline & - \quad 1868 \end{aligned}$$

Der Unterschied beider Verminderungen beträgt

$$-1868 - (-1103) = -765$$

und die Grundbedingung für die Anwendbarkeit der Methode (Seite 26) ist erfüllt.

Die Vermischung von schwefelsaurem Natron mit Schwefelsäure giebt zu einer Ausdehnung Anlass.

$$\begin{array}{rl} NaOSO_3 = & 205918\ (6 \text{ und } 7) \\ {}^1/_4SO_3 = & 25743\ (3) \\ & 231661 \\ \hline NaOSO_3.{}^1/_4SO_3 = & 231532\ (8)^* \\ \hline - & 129 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} NaOSO_3 = & 205918 \\ {}^1/_2SO_3 = & 51485 \\ & 257403 \\ \hline NaOSO_3.{}^1/_2SO_3 = & 257190\ (9) \\ \hline - & 213 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} NaOSO_3 = & 205918 \\ SO_3 = & 102970 \\ \hline & 308888 \\ NaOSO_3.SO_3 = & 308568\ (10) \\ \hline - & 320 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} NaOSO_3 = & 205918 \\ 2SO_3 = & 205940 \\ \hline & 411858 \\ NaOSO_3.2SO_3 = & 411460\ (11) \\ \hline - & 398 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} NaOSO_3 = & 205918 \\ 4SO_3 = & 421880 \\ \hline & 617798 \\ NaSO_3.4SO_3 = & 617346\ (12) \\ \hline - & 452 \end{array}$$

Diese Versuche sind den von Thomsen angestellten (a. a. O. 75) entsprechend angeordnet. Thomsen vereinigt die seinigen mittels einer empirischen Formel von der Form $\frac{n}{n+0,8} \times$ Const.; versucht man dieselbe auf meine Zahlen anzuwenden, so erhält man unter Beibehaltung der Constanten 0,8 die Formel

$$\frac{n}{n+0,8} \times 555$$

und mittels derselben folgende Vergleichstafel

Reaction	gef.	ber.
$NaOSO_3.{}^1/_4SO_3$	—129	—132
$NaOSO_3.{}^1/_2SO_3$	—213	—213
$NaOSO_3.SO_3$	—320	—309
$NaOSO_3.2SO_3$	—398	—396
$NaOSO_3.4SO_3$	—452	—462

welche eine durchaus genügende Uebereinstimmung bekundet. Gleichzeitig ersieht man aus der übereinstimmenden Gestalt der Formeln, dass meine Zahlen sich von den Thomsen'schen nur durch einen constanten Factor unterscheiden.

Bei der Reaction von Salpetersäure auf salpetersaures Natron findet eine kleine Verminderung des spec. Gewichtes Statt, die wenig die Versuchsfehler übersteigt.

$$\begin{array}{rl} NaONO_5 = & 205266\ (13) \\ NO_5 = & 103083 \\ \hline & 308349 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} NaONO_5 = & 205266 \\ 2NO_5 = & 206166 \\ \hline & 411432 \end{array}$$

*Es ist mir wohl bekannt, dass in der letzten Rechnung, sowie in allen folgenden ein kleiner theoretischer Fehler steckt. Man überzeugt sich aber leicht, dass derselbe sehr gering ist; er erreicht nie die Versuchsfehler und ich behalte zu Gunsten der Uebersichtlichkeit diese Praxis bei. Aus demselben Grunde habe ich auch unterlassen, die spec. Gew. in Volumina zu übersetzen.

$$NaONO_5.NO_5 = 308319 \quad (14) \qquad \sqrt{NaONO_5}.2NO_5 = 411392 \quad (15)$$
$$\qquad\qquad - \quad 30 \qquad\qquad\qquad\qquad - \quad 40$$

Wenn Salpetersäure auf schwefelsaures Natron wirkt, so vermindert sich das spec. Gewicht ziemlich beträchtlich

$$\begin{array}{rl} NaOSO_3 = & 205918 \\ {}^1/_4NO_5 = & 25771 \\ \hline & 231689 \\ NaOSO_3.{}^1/_4NO_5 = & 231395 \quad (16) \\ \hline & - \quad 294 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} NaOSO_3 = & 205918 \\ {}^1/_2NO_5 = & 51542 \\ \hline & 257460 \\ \sqrt{NaOSO_3}.{}^1/_2NO_5 = & 256988 \quad (17) \\ \hline & - \quad 427 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} NaOSO_3 = & 205918 \\ NO_5 = & 103083 \\ \hline & 309001 \\ NaOSO_3.NO_5 = & 308343 \quad (18) \\ \hline & - \quad 658 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} NaOSO_3 = & 205918 \\ 2NO_5 = & 206166 \\ \hline & 412084 \\ NaOSO_3.2NO_5 = & 411336 \quad (19) \\ \hline & - \quad 748 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} NaOSO_3 = & 205918 \\ 3NO_5 = & 309249 \\ \hline & 515167 \\ NaOSO_3.3NO_5 = & 514380 \quad (20) \\ \hline & - \quad 787 \end{array}$$

Um nun aus diesen Zahlen die Grösse der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure zu finden, muss man den Einfluss der Nebenreactionen berücksichtigen. Die Wirkung der Schwefelsäure auf schwefelsaures Natron ist beträchtlich, und somit in Rechnung zu ziehen. Die der Salpetersäure auf salpeters. Natron kann zum Zwecke einer ersten Annäherung vernachlässigt werden, ebenso die der freien Säuren und der neutralen Salze auf einander, wie folgende Zahlen lehren:

$$\begin{array}{rl} NaOSO_3 = & 205918 \\ NaONO_5 = & 205266 \\ \hline & 411184 \\ NaOSO_3,NaONO_5 = & 411174 \quad (28) \\ \hline & - \quad 10 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} SO_3 = & 102970 \\ NO_5 = & 103083 \\ \hline & 206053 \\ SO_3 + NO_5 = & 206056 \quad (29) \\ \hline & + \quad 3 \end{array}$$

Die Rechnung für die Wirkung eines Aequivalentes Salpetersäure auf ein Aequival. schwefelsaures Natron kann also ganz wie die Thomsen'sche (a. a. O. 87) geführt werden; man hat, wenn x die Menge des entstandenen salpetersauren Natrons bezeichnet:

$$NaOSO_3.NO_5 = -x\,(NaO,NO_5 - NaO.SO_3) + (1-x)\left(NaOSO_3.\frac{x}{1-x}\,SO_3\right)$$

$NaOSO_3,NO_5$ ist nun $= -856$ und die Differenz $(NaOSO_3 - NaO,NO_5) = -765$; die Gleichung wird also

$$-658 = -x.765 + (1-x)\left(NaOSO_3.\frac{x}{1-x}\,SO_3\right).$$

Setzt man für x denselben Werth $\frac{1}{3}$, der Thomsen's Gleichung befriedigt, so findet man

$$-658 = -\frac{2}{3}.765 + \frac{1}{3}(-396) = -643.$$

Die Differenz 15 bleibt innerhalb der Versuchsfehler.

Beide Methoden, die calorimetrische und die volumetrische führen also zu demselben Resultate. Zur Berechnung der anderen Versuche mit schwefelsaurem Natron und Salpetersäure ist die Guldberg'sche Formel für die Massenwirkung (GULDBERG et WAAGE, Etudes sur les affinités chimiques, Christiania 1867, S. 94) anzuwenden; man erhält, wenn β die Menge der Salpetersäure bedeutet:

β	x	$(1-x)\left(NaOSO_3 . \frac{x}{1-x} SO_3\right)$	$NaOSO_3.\beta NO_5$ berechnet	$NaOSO_3.\beta NO_5$ beobachtet
$^1/_4$	0,232	—116	—292	—294
$^1/_2$	0,432	—152	—476	—472
1	0,778	—133	—641	—658
2	0,845	— 77	—723	—748
3	0,903	— 51	—763	—787

Die scheinbar grossen Abweichungen in den beiden letzten Spalten erklären sich durch die starke Multiplication der Versuchswerthe, thatsächlich überschreiten sie nirgend die Fehlergrenze.

Aus den der Reaction ($NaOSO_3{}^1+\gamma . 2NO_5$) entsprechenden Versuchen folgt (vgl. THOMSEN's 1. Reihe 2. Abschnitt, a. a. O. 80 u. 96):

$$\begin{array}{rl} NaOSO_3{}^2 = & 308568\ (10) \\ 2NO_5 = & 206166 \\ \hline & 514734 \\ NaOSO_3{}^2.2NO_5 = & 514360\ (21) \\ \hline & -\ 370 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} NaOSO_3{}^3 = & 411460\ (21) \\ 2NO_5 = & 206166 \\ \hline & 617626 \\ NaOSO_3{}^3.2NO_5 = & 617328\ (22) \\ \hline & -\ 298 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} NaOSO_3{}^4 = & 514380\ (\text{interpolirt}) \\ 2NO_5 = & 206166 \\ \hline & 720546 \\ NaOSO_3{}^4.2NO_5 = & 720328\ (23) \\ \hline & -\ 218 \end{array}$$

Nimmt man hierzu für $\gamma = 0$ die Reaction ($NaOSO_3.NO_5$) aus der vorigen Tafel, so kommt nach GULDBERG's Formel:

γ	x	$(1-x)\left(NaOSO_3 . \frac{\gamma+1}{1-x} SO_3\right)$	$(NaSO_3 . \gamma SO_3)$	$NaOSO_3{}^1+\gamma.2NO_5$ berechn.	$NaOSO_3{}^1+\gamma.2NO_5$ beobachtet
0	0,845	77	0	723	748
1	0,742	129	320	377	374
2	0,665	168	398	280	298
3	0,607	201	452	213	218

Die Uebereinstimmung ist genügend.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ein Gemenge von schwefelsaurem u. salpetersauren Natron wird das spec. Gewicht ebenfalls kleiner. (Vergl. THOMSEN's 3. Reihe, 82 u. 98.) Die Versuche geben:

$$\begin{array}{rl} {}^1/_2(NaOSO_3+NaONO_5) = & 205592\ (6.\ u.\ 13) \\ {}^1/_4NO_5 = & 25771 \\ \hline & 231363 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} {}^1/_2(NaOSO_3+NaONO_5) = & 205592 \\ {}^1/_2NO_5 = & 51542 \\ \hline & 257134 \end{array}$$

$$NaO.{}^1/_2SO_3.{}^3/_4NO_5 = 231147\ (24)$$
$$\underline{\quad - \quad 216}$$
$$^1/_2(NaOSO_3 + NaONO_5) = 205592$$
$$NO_5 = 103083$$
$$NaO.{}^1/_2SO_3.{}^3/_2NO_5 = 308675$$
$$308313$$
$$\underline{\quad - \quad 362}$$

$$NaO.{}^1/_2SO_3.NO_5 = 256838\ (25)$$
$$\underline{\quad - \quad 296}$$

Mit der Formel zeigt sich folgende Uebereinstimmung:

β	x	$(\frac{1}{2}-x)\left((NaOSO_3.\ \frac{x}{\frac{1}{2}-x}\ SO_3\right)$	$[\frac{1}{2}(NaOSO_3+NaONO_5).\ \beta NO_5]$ berechnet	beobachtet
$^1/_4$	0,167	—73	—201	—216
$^1/_2$	0,271	—76	—283	—296
1	0,371	—57	—341	—362

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf salpetersaures Natron erhöht das spec. Gewicht, denn

$$NaONO_5 = 205266$$
$$SO_3 = 102970$$
$$308236$$
$$NaONO_5.SO_3 = 308346$$
$$\underline{\quad + \quad 110}$$

$$NaONO_5 = 205266$$
$$2SO_3 = 205940$$
$$411206$$
$$NaO.NO_5.2SO_3 = 411842$$
$$\underline{\quad + \quad 118}$$

Die Berechnung ergiebt (Thomsen, S. 99):

γ	x	$x\left(NaOSO_3.\ \frac{\gamma-x}{x}\ SO_3\right)$	$NaONO_5.\gamma SO_3$ berechnet	beobachtet
1	0,333	—132	+123	+110
2	0,458	—202	+148	+118

Dieselben Rechnungen für Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Natron ergeben zunächst:

$$NaO = 104051$$
$$HCl = 101653\ (5)$$
$$205704$$
$$NaOCl,HCl = 202851\ (30 \text{ und } 31)$$
$$\underline{\quad - \quad 1843}$$

Der Unterschied der Verminderung des spec. Gewichtes gegenüber der Schwefels. beträgt

$$-1843-(-1103) = -740.$$

Er ist fast gleich dem für Salpetersäure gefundenen —765.

Durch die Uebersättigung des Chlornatriums mit Chlorwasserstoffsäure entsteht eine kaum merkliche Verminderung des spec. Gew.

$$NaOCl = 203861$$
$$HCl = 101653$$
$$305514$$
$$NaOCl.HCl = 305526\ (32)$$
$$\underline{\quad - \quad 12}$$

Die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron vermindert das spec. Gew. beträchtlich:

$NaOSO_3$	= 205918	$NaOSO_3$	= 205918
$^1/_2HCl$	= 50827	HCl	= 101653
	256745		307571
$NaOSO_3.^1/_2HCl$	= 256273 (33)	$(NaOSO_3.HCl)$	= 306957 (34)
	— 472		— 614
$NaOSO_3$	= 205918	$NaOSO_3$	= 205918
$2HCl$	= 203396	$4HCl$	= 406612
	409224		602530
$NaOSO_3.2HCl$	= 408536 (35)	$NaOSO_3.4HCl$	= 611784
	— 688		— 746

(Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Ueber Petroleum-Beleuchtung, von A. Gawalowski. (Schluss.) — Die in voriger Nr. erwähnten Durchschnittsresultate waren folgende:

Untersuchte Oelsorte	Anzahl der Proben	Durchschnitt der Proben: Spec. Gew.	Entzündungspunkt C.°	Umgerechnet auf R.°
Amerikanisches Petroleum . . .	24	0,79680	+49,00	+39,20
Ungarisches Petroleum	13	0,79316	+28,00	+22,40
Pensylvanisches Petroleum . . .	1	0,79603	+49,50	+39,60
Mineral Colza Oil	1	0,81891	+54,00	+43,50

Diesen Resultaten entnimmt man, dass die (in Prag) zum Verkaufe gebrachten amerikanischen Oele sämmtlichen Anforderungen der Sicherheitspolizei entsprechen (das schlechteste Oel hatte seinen Entzündungspunkt bei 35,4° R. = 44,3° C.), dagegen die sogenannten ungarischen Petroleumsorten als höchst feuergefährlich bezeichnet werden müssen. (Die schlechteste Sorte hatte den Entzündungspunkt bei 21,4° R. = 26,8° C., die beste (!) bei 25,6° R. = 29,5 C.) Nach der „Petroleum Bill" wären demnach sämmtliche 24 amerikanische Petroleumsorten, über 100° F. entzündlich, anstandslos verkäuflich, dagegen sämmtliche 13 ungarische Petroleumsorten, unter 100° F. entzündlich, vom Handel auszuschliessen.

Das im Handel wohl noch gar nicht gekannte „Mineral Colza Oil" dürfte, vermöge seiner unübertroffenen Eigenschaften, eine grosse Zukunft haben, da seiner allgemeinen Verbreitung nur noch die Bewältigung technischer Schwierigkeiten entgegensteht. Vermöge seiner schweren Entzündlichkeit müssen nämlich neuartige Lampen zur Verwendung gelangen, die nach dem Frauchotschen Systeme zu construiren wären. Das Oel selbst ist rein citronengelb, und fehlt ihm gänzlich der opalisirende, grünlich blaue Schimmer, es ist weniger beweglich (leichtflüssig) als das gewöhnliche Petroleum, und hat einen äusserst schwachen, nicht unangenehmen ätherischen Geruch. Nach dem Ausblasen eines mit diesem Oele getränkten Dochtes ist ein äusserst geringer Geruch bemerkbar, der nicht im Entferntesten mit den penetranten Destillationsproducten eines amerikanischen, noch weniger aber eines schlechten ungarischen Oeles verglichen werden kann, und dürfte dieser Umstand um so wichtiger sein, als wohl Jedermann diese Unannehmlichkeit des Petroleums genugsam kennen wird. (Pharm. Centralh. 17. 357.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 3. **Chemisches Central-Blatt.** 17. Januar 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Herwig, Ueber *Bewegungserscheinungen an elektrischen Quecksilberoberflächen.* (Pogg. Ann. **159**. 489.)

J. Schiel, Ueber das *galvanische Verhalten des Goldes* und eine neue Art *Nobili'scher Ringe.* (Pogg. Ann. **159**. 493.)

Fr. Fuchs, Bemerkung über *die in der galvanischen Kette Statt findende Vertheilung des positiven Metalles an zwei Säuren.* Geht der galvanische Strom durch ein Element, in welchem das positive Metall von einer Mischung zweier Säuren umgeben ist, so findet bei der elektrolytischen Auflösung ohne Zweifel eine Vertheilung desselben an die Anionen der Säuren Statt. In der offenen Kette dagegen ist bei völlig gleichartiger Metalloberfläche nur die Tendenz zu einer gewissen Vertheilung vorhanden. Es schien dem Vf., dass sich die Bestimmung derselben in einfacher Weise auf die Ermittelung von Unterschieden elektromotorischer Kräfte zurückführen liesse. Der Erfolg hat den Erwartungen nicht entsprochen; einige Bemerkungen über den Gegenstand dürften gleichwohl am Platze sein, da wahrscheinlicher Weise auf dem hier betretenen Wege noch Aufschlüsse zu gewinnen sind. Es seien drei nach dem Typus des Daniell'schen gebaute Elemente gegeben. In sämmtlichen befinde sich das Kupfer in einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Das Zink stehe wohl amalgamirt bei dem ersten Elemente in Schwefelsäure, bei dem zweiten in Essigsäure, bei dem dritten in einer Mischung der Säuren zu gleichen Aequivalenten. Nach den von Helmholtz dargelegten Principien sind die elektromotorischen Kräfte der Elemente proportional dem Quantum von Energie, welche an den elektromotorisch wirksamen Stellen bei Durchgang einer gegebenen Elektricitätsmenge verbraucht wird. Es seien demnach E_1, E_2, E_3 die Potentialdifferenzen in der genannten Reihenfolge. Es seien beim ersten Elemente A_1, beim zweiten A_2 die nach Wärmeeinheiten gemessene Verminderung potentieller Energie, welche im chemischen Processe während der elektrolytischen Auflösung eines Aequivalentes Zink Statt findet. Ferner sei w der gleichzeitig an der metallischen Contactstelle Zinkkupfer eintretende Wärmeconsum. Es sei endlich beim dritten Elemente x_1 der mit der Schwefelsäure, $x_2 = 1 - x_1$ der mit der Essigsäure in Verbindung tretende Bruchtheil eines elektrochemischen Aequivalentes Zink. Die nach einer willkürlichen Einheit gemessenen elektromotorischen Kräfte E_1, E_2 und E_3 werden alsdann durch die folgenden Gleichungen bestimmt, worin k eine Constante bedeutet.

$$k \cdot E_1 = A_1 + w$$
$$k \cdot E_2 = A_2 + w$$
$$k \cdot E_3 = x_1 \cdot A_1 + (1 - x_1)A_2 + w.$$

Substituirt man die Werthe für A_1 und A_2 aus den beiden ersten Gleichungen in der letzteren, so erhält man

$$x_1 = \frac{E_3 - E_2}{E_1 - E_2}$$

$$x_2 = 1 - x_1 = \frac{E_1 - E_3}{E_1 - E_2}.$$

Da bei der Mischung zweier Säuren die Concentration einer jeden derselben geändert wird, so sind die Formeln nur gültig unter der Bedingung, dass der Energieunterschied der Anfangs- und Endglieder des elektrochemischen Processes in gewissen Grenzen von dem Wassergehalte der Säuren unabhängig ist, eine Forderung, der im Allgemeinen eher schwache als starke Concentrationen genügen werden.

Schreibt man die Formel

$$x_1 = \frac{n(E_3 - E_2)}{n(E_1 - E_2)},$$

so bedeutet der Zähler den Potentialunterschied an den Kupferpolen zweier mit den Zinkpolen verbundenen Säulen von nElementen E_3 einerseits und nElementen E_2 andererseits. Eine entsprechende Bedeutung hat der Nenner. Sofern demnach überhaupt ein Unterschied der elektromotorischen Kräfte existirt, kann derselbe durch Opposition genügend grosser Säulen in den Bereich des Messbaren gerückt werden und nur in dem Falle, dass die Formel unter der angeführten Bedingung ihrer Anwendbarkeit die unbestimmte Form $x_1 = \frac{0}{0}$ annimmt, ist die Messung principiell unmöglich.

In einer Versuchsreihe wurden je 5 Elemente der beschriebenen Art (Schwefelsäure, Essigsäure, Mischung zu gleichen Aequivalenten) in der durch die Formeln vorgeschriebenen Weise opponirt und der Potentialunterschied der freien Pole mittels des Thomson'schen Quadrantelektrometers bestimmt. Bei einer Concentration von 1 Aeq. Säure auf 20 Aeq. Wasser lagen die zu messenden Grössen, also 5 $(E_1 - E_3)$ etc. im Bereiche von etwa $^1/_{12}$ bis $^1/_3$ eines Normaldaniell. In allen Fällen waren die nach den gewonnenen Zahlen berechneten Werthe x_1 und x_2 ächte, sich nahe zu Eins ergänzende Brüche. Gleichwohl konnten dieselben nicht als die wahren Vertheilungsconstanten betrachtet werden. Denn erstens hatte sowohl bei stärkeren als bei schwächeren Concentrationen eine Aenderung im Wassergehalte der Schwefelsäure-Elemente einen beträchtlichen Einfluss auf das Resultat und zweitens zeigten auch die unter scheinbar identischen Bedingungen gewonnenen Zahlen erhebliche Abweichungen. Das letztere rührte nicht von Ungleichheiten der Metalle, sondern wahrscheinlich von der nicht ganz zu vermeidenden Auflösung und Wasserstoffbeladung des Zinkes her. Nur Eins liess sich mit Sicherheit constatiren. Wurden zwei Säulen opponirt, von denen die erste in einem gegebenen Volumen dieselbe Menge Schwefelsäure wie die zweite, ausserdem aber noch eine Quantität Essigsäure enthielt, so erwies sich cet. par. die Potentialdifferenz der ersten immer etwas kleiner als die der zweiten. Die Herabsetzung der elektromotorischen Kraft durch Gegenwart der Essigsäure, ohne Verminderung der Concentration der Schwefelsäure, lässt wenigstens die Thatsache, dass überhaupt eine Vertheilung des Zinks an die beiden Säuren eintritt, zweifellos erkennen.

Zu numerischen Bestimmungen dürfte sich das beschriebene Verfahren jedoch nur bei Opposition vielgliedriger Säulen mit sehr stark verdünnten und nicht allzu verschieden leitenden Säuren eignen. (Pogg. Ann. **159.** 486.)

N. Schiller, *Elektromagnetische Eigenschaften ungeschlossener elektrischer Ströme.* (Pogg. Ann. **159.** 456.)

W. Holtz, Ueber die Entgegnung Schlösser's und die angebliche *Vorzüglichkeit des Ebonits für die Scheiben von Influenzmaschinen.* (Pogg. Ann. **159.** 473.)

2. Allgemeine Chemie.

J. G. Boguski, Ueber die *Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1646; vergl. C.-Bl. 1876.)

A. Horstmann, Ueber ein *Dissociationsproblem.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1625.)

Berthelot und **Louguinine,** Ueber die *Constitution der Phosphate.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 33; C.-Bl. 1876. 41.)

Berthelot, Ueber die *Constitution der Salze und Säuren in Lösungen.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 5; C.-Bl. 1876. 3.)

Berthelot und **Louguinine,** *Thermische Untersuchungen über die Citronensäure.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 13; C.-Bl. 1876 9.)

Berthelot, Ueber die *Lösungswärme der Niederschläge und anderer wenig löslicher Körper.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 43; C.-Bl. 1876. 73.)

L. Troost und **P. Hautefeuille,** *Calorimetrische Untersuchungen über die Verbindungen des Eisens und Mangans mit Kohlenstoff, Silicium und Bor.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 56; C.-Bl. 1876.)

3. Anorganische Chemie.

G. S. Johnson, Ueber *Kaliumtrijodid.* Dasselbe wurde durch Auflösung von Jod in einer wässerigen oder alkoholischen gesättigten Lösung von Jodkalium und Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure erhalten. Nach einigen Tagen entstehen prismatische Krystalle von Trijodid, KJ_3, welche dem Jod im Aeusseren ähnlich erscheinen. Das Salz ist sehr zerfliesslich und wird durch Wasser unter Abscheidung von Jod zersetzt, kann aber aus Alkohol umkrystallisirt werden. (Chem. N. **34.** 222.)

J. W. Mallet, Ueber die *Flüchtigkeit von Barium, Strontium und Calcium.* (Journ. Chem. Soc. 1876 II. **30.** 354; C.-Bl. 1876 674.)

J. W. Mallet, Ueber *Aluminiumstickstoff* durch Einwirkung von Aluminium auf Natriumcarbonat bei erhöhter Temperatur. (Journ. Chem. Soc. 1876. II. **30.** 349; C.-Bl. 1876 578.)

P. Muir, *Ueber die Einwirkung von Wasser und Salzlösungen auf Blei.* (Chem. N. **34.** 223.)

Fr. Gramp, Ueber die *Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilbersulphid.* Nach Barfoed wird schwarzes Quecksilbersulphid durch Kochen mit Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. in ein weisses Sulphidnitrat von der Formel $Hg(NO_3)_2.2HgS$ verwandelt u. Heumann erhielt neuerdings dieselbe Verbindung durch Erhitzen von quecksilberhaltigem Zinnober mit verdünnter Salpetersäure. Bei seiner Untersuchung über die Analyse des Zinnobers (1875. 344) erhielt Vf. unter Anwendung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 bei 120° nur unvollkommene Oxydation unter Bildung einer weissen krystallinischen Verbindung, die mit der von Barfoed und Heumann erhaltenen grosse Aehnlichkeit besitzt. Vf. hat dieselbe jetzt genauer untersucht und gefunden, dass sie von derselben verschieden ist. Die Zusammensetzung ist $HgO.6HgS.2Hg(NO_3)_2.12H_2O$ und ihre Entstehung erklärt sich durch die Gleichung: $1.HgS+20HNO_3=HgO.6HgS.2Hg(NO_3)_2=3HgSO_4+3H_2SO_4+16NO+7H_2O$. (J. pr. Chem. [N. F.] **14.** 299.)

L. Magnier de la Source, Ueber die *Hydrate des Kupfersulphats.* (C. r. **83.** 899.)

4. Organische Chemie.

H. Kolbe, Interessante *Methode der Darstellung formylirter Verbindungen.* Bemerkungen über die Notiz: „Neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde", welche Reimer unlängst veröffentlicht hat, sowie über die weiteren Abhandlungen von Reimer und Tiemann: „Ueber die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate" und „Ueber die Einwirkung von Chloroform auf Phenole und besonders aromatische Oxysäuren in alkalischer Lösung." (J. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 328.)

Butlerow, Bemerkungen zu der Mittheilung von Henry über die *Addition der unterchlorigen Säure zu Isobutylen.* Vor Kurzem (1876. 660) theilte Henry mit, dass bei der Addition der unterchlorigen Säure zu Isobutylen, $CH_2=C(CH_3)_2$, das Chlor an das wasserstoffärmere und das Hydroxyl an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom trete. Vf. weist darauf hin, dass dies nichts anderes ist, als was er bereits vor 9 Jahren (1868. 359) gezeigt hat. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26.** 439.)

Schalfeef, Ueber die *Cerotinsäure.* Schon früher (1876. 293) hat Vf. Versuche mitgetheilt, welche gegen die Individualität der Cerotinsäure zu sprechen geeignet sind. Neuerlich hat er Wachs aus verschiedenen Gegenden in dieser Richtung untersucht und dieselben Resultate wie früher erhalten. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1688.)

S. Cannizzaro, Ueber *Santonsäuremethyläther.* Vf. suchte, nachdem Sestini die Photosantonsäure als zweibasisch erkannt hatte, zu ermitteln, ob etwa auch die isomere Santonsäure mehr als ein vertretbares Wasserstoffatom enthalte. Santonsäure, in Methylalkohol gelöst und bei 100° mit 4 Mol. Kalihydrat und einem Ueberschusse von Jodmethyl behandelt, gab denselben Monomethyläther, welcher auch bei Einwirkung von Jodmethyl auf Mononatriumsantonat erhalten wird. Das Methylsantonat, $C_{15}H_{19}(CH_3)O_4$, krystallisirt aus Aether in glänzenden, farblosen Nadeln und schmilzt bei 86°. (Gazz. Chim. **6.** 355; Ber. Chem. Ges. **9.** 1690.)

N. Sokolowsky, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Aceton.* Monobromaceton wird am zweckmässigsten durch allmäliges Hinzusetzen der erforderlichen Quantität Brom zu einer wässerigen Lösung von Aceton (1 Th. Aceton auf je 10 Th. Wasser) hergestellt. Es geht mit Natriumdisulphit in eine krystallinische Verbindung ein und ist in reinem Zustande eine durchdringend riechende, das Licht stark brechende und die Augen heftig reizende, farblose Flüssigkeit, welche, ohne zersetzt zu werden, nicht flüchtig ist, mit Wasserdämpfen aber unverändert übergeht. Mit trockenem Ammoniak giebt sie eine krystallinische Verbindung, welche dem Aldehydammoniak analog zusammengesetzt, jedoch äusserst unbeständig ist. Wässeriges NH_3 liefert mit Monobromaceton mehrere nicht in $CH,CHCl_3$ und Alkohol, wohl aber in Wasser und Benzin lösliche Basen, die vorläufig

nicht näher untersucht sind. Durch Jod und NH_3 wird es in Jodoform und Essigsäure, nicht aber in Monobromessigsäure, übergeführt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Oxalsäure und wahrscheinlich in Brompikrin. In ähnlicher Weise, wie die so eben besprochene Verbindung, wird auch Dibromaceton (spec. Gewicht 2,5) dargestellt. Es riecht weniger durchdringend als Monobromaceton und liefert mit saurem schwefligsauren Natron gleichfalls eine krystallinische Verbindung. Das bereits von Linnemann beobachtete Additionsproduct $C_3H_6OBr_2$ hat der Verf. durch Hinzusetzen von Brom zu einer abgekühlten Lösung von Aceton in Wasser gewonnen. Diese Verbindung explodirt, so bald sie vom Wasser befreit wird. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1687.)

R. Schiller und **R. Otto**, Zur Kenntniss der *Reactionen des Benzoldilulphids u. Paratoluoldisulphids.* 1. *Verhalten der Disulphide gegen Kaliumhydroxyd.* Beim Kochen von Benzoldisulphid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd zerlegt sich das Disulphid im Sinne der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}2C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 4KOH = \left.\begin{matrix}3C_6H_5\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\K\end{matrix}\right\} + 2H_2O$$

in die Kaliumverbindung des Bensolsulphhydrates und der Benzolsulphinsäure und in analoger Weise wird das Paratoluolsulphhydrat bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kali gespalten. Diese Reaction ist deshalb nicht ohne Interesse, weil sie die Lösung des Problems, die Sulphhydrate des Benzols und Toluols in die Sulphinsäuren, deren Salze sich bekanntlich bis jetzt nur aus den Chloranhydriden den Sulphosäuren durch Einwirkung von Zinkäthyl, Zinkstaub oder Natriumamalgam darstellen liessen, überzuführen, involvirt.

2. *Verhalten des Benzoldisulphids gegen Chlor.* Bei Ausschluss von Wasser und in der Kälte scheint Chlor auf Benzoldisulphid zunächst substituirend einzuwirken, dasselbe im Mono- und Dichlorbenzoldisulphid überzuführen, welche dann bei weiterer Einwirkung des Chlors in der Wärme unter Abspaltung des Schwefels als Chlorschwefel in Chlorsubstitute des Benzols umgewandelt werden. Aus diesen haben die Verff. das Paradichlorbenzol (Schmelzp. 53—54°) und Hexachlorbenzol (Schmelzp. 225°) isolirt. Bei Gegenwart von Wasser wird aus dem Benzoldisulphid unter der Einwirkung des Chlors nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 10Cl + 4H_2O = 2C_6H_5SO_2Cl + 8HCl$$

Benzolsulphonchlorür und schliesslich Benzolsulphonsäure erzeugt. Dabei wird eine geringe Menge des Chloranhydrids auch im zerstreuten Lichte unter Austritt von SO_2 als Sulphurylchlorür in Monochlorbenzol übergeführt. Wie Otto und Ostrop früher nachgewiesen haben (1876. 369) wird Sulphobenzolchlorür in directem Sonnenlichte durch Chlor leicht und glatt in Sulphurylchlorür u. Chlorbenzol zerlegt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1637.)

R. Schiller und **R. Otto**, *Verhalten des Bensolsulphhydrats und Paratoluolsulphhydrats gegen Schwefelsäureanhydrid.* Schwefelsäureanhydrid führt die Sulphhydrate des Benzols und Toluols unter Reduction zu Schwefligsäureanhydrid zunächst in Disulphide über: z. B.

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S + SO_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + SO_2 + H_2O,$$

welche dann bei fortgesetzter Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid vermuthlich in Sulphonsäuren übergeführt werden, mit deren Untersuchung Einer von uns noch beschäftigt ist. Die Reaction ist ein neuer Beweis für die grosse Neigung der Sulphhydrate in Disulphide überzugehen. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1638.)

C. Pauly und **R. Otto**, *Neue Bildungsweise des Benzoldisulphoxyds und Paratoluoldisulphoxyds.* Diese entstehen 1. durch Oxydation der Sulphhydrate mittels Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., 2. durch Kochen der Sulphinsäuren mit wenig Wasser unter gewöhnlichem Drucke (daneben entstehen Sulphonsäuren), 3. durch Einwirkung von wasserentziehenden Substanzen auf die Natriumsalze der Sulphinsäuren, 4. durch freiwillige Zersetzung der reinen Sulphinsäuren beim Aufbewahren in hermetisch geschlossenen Gefässen. Daneben entstehen ebenfalls Sulphonsäuren. Der Schmelzpunkt des reinen Bonzoldisulphoxyds, welches leicht aus Weingeist in wasserhellen, glasglänzenden, monoklinischen Tafeln krystallisirt, liegt bei 45° und nicht, wie früher angegeben wurde, bei 36°. Wie das Toluoldisulphoxyd beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Toluolsulphonsäure, Toluolsulphinsäure und Toluoldisulphid zerlegt wird (vergl. Otto, Lowenthal und Gruber: Ueber Toluoldisulphoxyd und Toluolsulphür. Ann. d. Chem. u. Pharm. 150 [?] 101), so zerfällt die entsprechende Benzolverbindung unter denselben Umständen nach Gleichung:

$$2C_{12}H_{10}S_2O_2 + H_2O = C_6H_6SO_3 + C_6H_6SO_2 + (C_6H_5)_2S_2$$

in Benzolsulphonsäure, Benzolsulphinsäure u. Benzoldisulphid. In beiden Fällen entstehen in Folge einer secundären Einwirkung des Alkalis auf die Disulphide kleine Mengen von Sulphhydraten. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1639.)

R. Schiller und **R. Otto**, Ueber *Thiobenzoësäurephenyläther* und *Parathiobenzoësäuretoluyläther*. Ersteren konnte Michler durch Einwirkung von Benzolsulphhydrat auf Chlorbenzoyl nicht erhalten, den Verff. dagegen gelang die Darstellung leicht. Sie erhitzten gleiche Moleküle beider Körper in einem Kölbchen mit angefügtem Kühlrohre, wobei Salzsäure entwich und die Masse nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Nach gehöriger Reinigung zeigte sie bei der Analyse die Zusammensetzung des Thiobenzoësäurephenyläthers, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S$. Derselbe krystallisirt aus seiner heiss bereiteten Lösung in Weingeist oder Benzol leicht in oft zolllangen, farblosen, glasglänzenden Nadeln. Auch in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst er sich reichlich, in Wasser ist er unlöslich. Hinsichtlich seines Verhaltens gegen Kalilauge, welche ihn beim Erwärmen leicht verseift, schliesst er sich an die von Michler beschriebenen Thioäther an, welche bei der Einwirkung von Alkalien nicht in Thiosäuren und Alkohole, sondern in Oxysäuren und Mercaptane gespalten werden. Bei der Einwirkung von Chlor auf den Thioäther bei Gegenwart von Wasser entstehen Benzoësäure, Benzolsulphonchlorür, Benzolsulphonsäure und Salzsäure; bei Abwesenheit von Wasser Chlorbenzoyl, Chlorschwefel und ein Gemisch verschiedener Chlorsubstitute des Benzols, darunter Paradichlorbenzol (Schmelzp. 54°). — Die Einwirkung des Broms wird untersucht. — Mit Paratoluolsulphhydrat setzt sich das Chlorbenzoyl in ähnlicher Weise um, wobei Parathiobenzoësäuretoluyläther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S$, entsteht. Dieser Aether bildet wasserhelle glasglänzende Säulen, löst sich in Alkohol, Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff, in Wasser nicht; Schmelzp. 75°. Gegen Kalilauge verhält er sich analog wie der vorige. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1634.)

R. Schiller und **R. Otto**, Versuche zur *Darstellung von Thioäthern der Benzolsulphonsäure und Paratoluolsulphonsäure*. Durch Einwirkung von Benzolsulphhydrat und Paratoluolsulphhydrat auf die Chloranhydride der Benzolsulphonsäure resp. der Paratoluolsulphonsäure hofften die Verff. die Thioäther dieser Säuren zu erhalten, doch ergaben die Versuche ein negatives Resultat. Die Reactionsproducte waren jedenfalls durch Einwirkung der freiwerdenden Salzsäure stark verharzt. Um dies zu vermeiden, wendete man an Stelle der Sulphhydrate die entsprechenden Bleiverbindungen an, erhielt aber hier keine Aether, sondern Disulphide neben den Bleisalzen der Sulphinsäuren und Chlorblei, z. B.:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\Pb\end{matrix}\right\}S_2 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}(C_6H_5SO_2)_2\\Pb\end{matrix}\right\} + PbCl_2.$$

Ganz analog wirkte Sulphobenzolchlorür auf die Bleiverbindung des Aethylsulphhydrates ein. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1636.)

P. T. Cleve, Ueber die *Nitro- und Amidonaphtalinsulphosäuren* und deren Derivate. (Forts. von 1876. 723.) *β-Naphtalinnitrosulphosäure*. Durch Einwirkung von Salpeters. auf das Bleisalz der β-Naphtalinsulphosäure entstehen zwei isomere Nitrosäuren, deren Barytsalze in siedendem Wasser verschieden löslich sind, wodurch sie sich trennen lassen. Wenn man die Lösung des Bleisalzes in Salpetersäure abdampft, so scheiden sich Krystalle von salpetersaurem Blei ab. Man neutralisirt die Mutterlauge, welche die beiden isomeren Nitrosäuren, sowie auch freie Salpetersäure enthält, durch Baryt, behandelt den gelben Niederschlag mit siedendem Wasser, wodurch das eine Barytsalz ausgezogen wird und das andere ungelöst bleibt. Vf. nennt die Säure des ersteren Salzes *δ*, die des letzteren *β*. Jene ist noch nicht genauer untersucht. Die freie β-Säure ist sehr löslich und krystallisirt in gelben strahlenförmig gruppirten Nadeln; sie schmeckt bitter und erleidet durch Erhitzen mit HCl keinerlei Veränderung. Ihre Salze sind mehr oder weniger löslich, gelb gefärbt und krystallisiren meist sehr gut. Analysirt wurden das Kalium-, Ammonium-, Natrium-, Silber-, Calcium-, Barium-, Blei-, Magnesium-, Zink-, Mangan- und Kupfersalz; ferner der Aethyläther und das Amid.

β-Naphtalinamidosulphosäure, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H + 2H_2O$. Die soeben beschriebene Nitrosäure wird durch Schwefelammonium leicht reducirt. Man fällt die Lösung durch überschüssige Salzsäure, löst den Niederschlag in kohlensaurem Natron und präcipitirt von Neuem durch Salzsäure. So erhält man die Säure in zwei verschiedenen Formen, welche sich ineinander umwandeln lassen. Sie krystallisirt ohne Wasser in dünnen rhombischen Tafeln und mit $2H_2O$ in feinen biegsamen Nadeln. Die Farbe der reinen Säure ist gelblich. An der Luft wird sie violetroth. Sie ist wenig löslich in kaltem, löslicher in siedendem Wasser. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne Schmelzung. Durch trockene Destillation erhält man eine geringe Menge eines farblosen krystallinischen Körpers, wahrscheinlich β-Naphtylamin. Durch Erhitzen mit HCl auf 100° erleidet sie keine Veränderung. Dargestellt wurden das Kalium-, Ammonium-, Natrium-, Calcium-, Barium- u. Magnesiumsalz. Durch Einwirkung von PCl_5 auf das Chlorid der β-Naphtalinnitrosulphosäure erhält man einen aus Alkohol krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_6Cl_2$, welcher

hiernach eine neue (die sechste) Modification des Dichlornaphtalins ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.]. **26.** 444.)

S. Cannizzaro, Ueber einige *Derivate der Santonsäure*. Als *Hydrosantonsäure* beschreibt Vf. ein Wasserstoffadditionsproduct der Santonsäure, welches als Natriumsalz bei Einwirkung von 5 proc. Natriumamalgam auf Natriumsantonat erhalten wird. Die mittels Salzsäure abgeschiedene und aus Aether krystallisirte Säure = $C_{15}H_{22}O_4$ bildet farblose, trimetrische Krystalle, welche bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzen. Während die Santonsäure in alkoholischer Lösung links drehend ist, besitzt die Lösung der Hydrosantonsäure ein Drehungsvermögen für 100 Mmtr. und für den gelben Strahl = 4,5°. Die Säure zersetzt in der Wärme die Alkalicarbonate u. bildet krystallisirte Salze, $C_{15}H_{21}KO_4 + 2H_2O$ und $C_{15}H_{21}NaO_4 + 3H_2O$. — Acetyl- und Benzoylchlorür wirken auf Hydrosantonsäure zugleich wasserentziehend und substituirend. — Als: Acetylhydrosantonid, $C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_2$, und Benzoylhydrosantonid, $C_{15}H_{19}(C_7H_5O)O_2$, bezeichnet Verf. die hierbei entstehenden, krystallisirten, nicht in Wasser, aber in Aether löslichen Verbindungen. Das Acetylderivat schmilzt bei 204,5°, das Benzoylderivat bei 156—157°. Beide Verbindungen werden von kochendem Wasser nicht zersetzt und das Acetylderivat sogar schwierig auch durch kaustische Alkalien. Mit alkoholischem Ammoniak in geschlossener Röhre auf 120 bis 130° erhitzt, geben sie eine Substanz von der Zusammensetzung des *Hydrosantonamids*, $C_{15}H_{21}(NH_2)O_2$, neben Acetamid od. Benzamin, welche beiden letzteren man durch Waschen mit Aether entfernt. Die aus Alkohol krystallisirte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 190. Natriumhydrosantonat giebt mit Silbernitrat einen am Lichte sehr leicht veränderlichen, weissen Niederschlag. Wird derselbe mit der Flüssigkeit erwärmt, so scheidet sich Silber ab. Setzt man das Erhitzen etwa eine Stunde lang fort, indem man von Zeit zu Zeit die frei gewordenen Säuren durch Zusatz von Alkali fast neutralisirt und schliesslich so viel Alkali zusetzt, dass das überschüssige Silber als Oxyd abgeschieden wird, so fällt dann Salpetersäure eine Säure, welche als mit der Santonsäure und Photosantonsäure isomer erkannt wurde. Sie wird als *Metasantonsäure* bezeichnet u. krystallisirt aus Aether oder aus Aetheralkohol in glänzenden Krystallen, welche zwischen 161 und 167° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure ist, wie die Santonsäure, einbasisch; ihr Silbersalz = $C_{15}H_{19}AgO_4$; die Alkalisalze sind nicht krystallisirbar. Santonsäure und Metasantonsäure sind krystallographisch und optisch verschieden. Bei Anwendung des gleichen Lösungsmittels ist das spec. Drehungsvermögen nach links bei der Metasantonsäure weit grösser als bei der Santonsäure. Bei dieser Gelegenheit bestätigt Vf. die bereits von anderen Forschern ausführlicher studirte Thatsache, dass dieselbe Substanz, je nach der Verschiedenheit des Lösungsmittels (Benzin, Alkohol, Chloroform), ein verschiedenes spec. Drehungsvermögen besitzt. (Gazz. chim. **6.** 341; Ber. Chem. Ges. **9.** 1691.)

G. Struever, Ueber die *Krystallform einiger Santoninderivate*: Santonsäure, Meta-, Photo- u. Hydrosantonsäure, Natrium- u. Kaliumhydrosantonat, Natriumsantonit (Santonin-Natron), sowie über einige optische Constanten dieser Verbindungen. (Gazz. chim. **6.** 349; Ber. Chem. Ges. **9.** 1691.)

F. Sestini, Ueber die *Photosantonsäure*. Eine vom Verf. bereits im J. 1865 als Photosantonin beschriebene Substanz, welche erhalten wird, indem man eine etwa 2 proc. Lösung von Santonin in 65 procent. Alkohol 30 bis 40 Tage dem directen Sonnenlichte aussetzt, wurde jetzt als Diäthyläther einer, mit der Santonsäure isomeren *Photosantonsäure* erkannt, welcher Aether sich direct durch Einwirkung des Alkohols auf Santonanhydrid (Santonin) bildet:

$$C_{15}H_{18}O_3 + 2C_2H_5.C_{15}H_{18}(C_2H_5)_2O_4 + H_2O.$$

Lösungen von Santonin in absolutem Alkohol führen nur zu harzartigen Substanzen, welche letzteren sich übrigens auch bei Anwendung wässerigen Alkoholes bilden. Die gebildete Verbindung wird aus der Alkohollösung durch Zusatz des 6- bis 8-fachen Volums einer 4 proc. Lösung von Natriumcarbonat gefällt. Die zuerst milchig erscheinende Flüssigkeit setzt bei niedriger Temperatur nach mehreren Tagen perlmutterglänzende Tafeln ab, welche aus Aetheralkohol umkrystallisirt werden. Die Verseifung dieses Aethers liefert die Photosantonsäure; aber weit leichter erhält man dieselbe, indem man 7 proc. Lösungen von Santonin in 80 proc. Essigsäure 30 bis 40 Tage der Insolation aussetzt, dann 5 bis 6 Vol. Wasser zusetzt und die gefällte Säure aus Aetheralkohol krystallisiren lässt. Die von der Fällung abfiltrirte Lösung giebt noch eine weitere Menge weniger reiner Säure, wenn man die Essigsäure durch Einlegen von Marmorstücken nahezu neutralisirt. Santonin, welches in wässeriger Essigsäure gelöst, 30 Stdn. lang im Dunkeln auf 100° erhitzt wurde, erlitt keine Veränderung. Wässerige alkalische Santoninlösungen enthalten nach längerer Insolation geringe Mengen von Photosantonsäure, neben viel Harzsubstanz.

Die Photosantonsäure bildet trimetrische Prismen, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr wenig in heissen und kaum in kaltem Wasser lösen. Die Krystalle enthalten $C_{15}H_{20}O_4 + H_2O$ u. verlieren das Wassermolekül allmälig schon bei 100°. Plötzlich und rasch auf etwa 125 bis 130° erhitzt, schmelzen die Krystalle, werden dann unter Wasserverlust wieder fest und die entwässerte Säure schmilzt dann wieder bei 153°

Die entwässerte Säure ist etwas weniger löslich als die wasserhaltige. Werden Lösungen in vollständig entwässerten Lösungsmitteln bei Abschluss der Luft allmälig verdunstet, so krystallisirt die entwässerte Säure in seideglänzenden Nadeln, welche sehr leicht wieder ein Molekül Wasser aufnehmen. Die Lösung der Säure zersetzt in der Wärme die Alkalicarbonate und giebt nicht krystallisirbare, auch sehr leicht in Alkohol lösliche Alkalisalze. — Auch die Kalksalze, das Barytsalz und das Silbersalz sind in Wasser sehr löslich, aber krystallisirbar und enthalten mehrere Moleküle Krystallwasser. — Der Diäthyläther kann auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz erhalten werden; er krystallisirt in grossen, dünnen, bei 67 bis 68° schmelzenden Blättern, welche sich in Salpeter lösen und aus der Lösung bei sofortigem Wasserzusatze sich unverändert abscheiden. Nach einigen Tagen scheidet Wasser aber nur Photosantonsäure ab, welche in dieser Weise sehr rein erhalten wird. Der nach beiden Methoden dargestellte Methyläther ist ebenfalls krystallinisch, aber noch nicht genauer untersucht. (Gazz. Chim. **6.** 357; Ber. Chem. Ges. **9.** 1680.)

S. M. Jörgensen, Ueber den *sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide.* Forts. von 1876. S. 787. d. *Chinidinverbindungen*:

1 tes Chinidinperjodidsulphat $2C_{20}H_{24}N_2O_2,8H_2O_2,2HJ,J_4$,
2 tes Chinidinperjodidsulphat, $3C_{20}H_{24}N_2O_2,38H_2O_4,2HJ,J_8$;

e. *Aethylchinidinverbindung:*

Aethylchinidinperjodidsulphat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5)J,8H_2O_4,J_4$;

f. *Cinchoninverbindungen*:

1 tes Chinchoninperjodidsulphat, $8C_{20}H_{24}N_2O,68H_2O_4,6HJ,J_{10},12H_2O$,
2 tes Cinchoninperjodideulphat, $4C_{20}H_{24}N_2O,28H_2O_4,4HJ,J_{10}$.

(Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 356.)

C. R. A. Wright, Ueber *Aconitalkaloide.* 1. Theil: Ueber *krystallisirbare Alkaloide aus Aconitum Napellus.* Indem Vf. an eine frühere Mittheilung erinnert, nach welcher aus Aconitum ferox ein unkrystallisirbares Alkaloid, *Pseudoaconitin*, $C_{36}H_{49}NO_{11}$, das gleichwohl gut krystallisirbare Salze giebt, erhalten wurde, zeigt er, dass A. Napellus andere Resultate giebt. Er fand darin zwei Alkaloide, von denen das eine leicht, das andere nicht aus Aether krystallisirt. Das letztere giebt übrigens krystallisirbare Salze von bitterem Geschmacke. Diese Base nennt Vf. *Pikraconitin*, $C_{31}H_{45}NO_{10}$. Das krystallisirbare Aconitin, $C_{33}H_{43}NO_{12}$, kann nur durch wiederholte Krystallisation rein erhalten werden. (Chem. N. **34.** 222.)

Anderson, Ueber *Barwood* (von Baphia nitida). Wenn man dasselbe successive mit Aether u. Alkohol extrahirt und die Lösungen eindampft, so erhält man einen krystallinischen Körper, *Baphiin*, $C_{24}H_{20}O_8$. Wird die alkoholische Lösung des Baphiins mit essigsaurem Blei behandelt, so entsteht ein weisser Niederschlag von baphiinsaurem Blei und ausserdem *Baphinitin*, $C_{24}H_{24}O_6$, welches in Lösung bleibt. Die gleiche Zersetzung tritt ein, wenn man das Baphiin mit einer Lösung von Kalihydrat behandelt. Die *Baphinsäure*, $C_{24}H_{22}O_{10}$, wird aus dem erwähnten Bleiniederschlage durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff erhalten. Ausserdem erhielt Vf. noch *Baphiniton*, $C_{24}H_{26}O_6$, welches mit Brom $C_{24}H_{23}Br_3O_6$ giebt. (Chem. N. **34.** 222; Chem. Soc. Journ. 1876. **2.** [30] 582.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Saintpierre und **L. Magnien**, Ueber die *Gase in den Schoten von Colutea arborescens.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 131; C.-Bl. 1876. 696.)

L. Rischawi, Einige Versuche über die *Athmung der Pflanzen.* (Landwirthschaftl. Vers.-St. **19.** 321.)

Ad. Mayer, Die *Abhängigkeit der Pflanzenathmung von der Temperatur.* (Landw. Vers.-St. **19.** 340.)

M. Schrodt, *Vergleichende Knochenuntersuchungen*, angestellt am Skelette eines Fleischfressers. (Landw. Vers.-St. **19.** 349.)

O. Hammarsten, Ueber *Lactoproteïn.* Millon und Commaille haben behauptet, dass in der Kuhmilch nach Fällung von Caseïn und Albumin noch eine dritte Eiweisssubstanz nachweisbar ist, die, ausgezeichnet durch ihre Uncoagulabilität, lediglich durch Quecksilbernitrat fällbar sei. Neuerdings hat Biel diese Behauptung auch für Stutenmilch bestätigt. Vf. zeigt nun, dass das sogen. Lactoproteïn nichts ist als ein Gemisch von Caseïn, Acidalbumin und wahrscheinlich auch Spuren von Pepton. Bei dem Verfahren von M. und C. können geringe Mengen dieser Körper aus der Milch in die Molke übergehen, bezüglich neu gebildet werden. Ob sich die Stutenmilch bezüglich der Kumys anders verhält, oder ob auch Biel sich getäuscht hat, lässt Vf. dahingestellt. Ref. verweist auf Kühne, Lehrb. der phys. Chem. 568. (Med. C.-Bl. **14.** 877.)

E. Salkowski, *Phenolbildende Substanz im Menschenharn.* Vf. hat in verschiedenen

Fällen nachgewiesen, dass sich unter pathologischen Verhältnissen eine phenolbildende Substanz im Menschenharn in erheblicher Menge findet und dass der hohe Phenolgehalt stets zusammenfällt mit dem hohen Indicangehalte. Baumann hat als die phenolbildende Substanz des Pferdeharns Phenylschwefelsäure entdeckt. Ob es sich auch in den genannten Fällen darum handelt, ist noch nicht sicher zu sagen. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1595.)

E. Reichardt, *Verschiedenheit unverfälschter Milch.* Das spec. Gewicht der Kuhmilch kann zwischen 1,018 und 1,045 schwanken, beträgt aber gewöhnlich gegen 1,040. Nahrung und Race bedingen ferner Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Milch. 5 Sorten von angeblich unverfälschter Milch wurden vom Vf. auf ihre Reinheit geprüft und ergaben an der Milchwage 17,5 bis 19,0 Grad. (Die Grenzen, die an der Milchwage für reine Eutermilch angegeben sind, liegen bei dem 17. und 25. Gradstriche.) Hiernach liegen mehrere der untersuchten Milchsorten nahe bei der untersten Grenze. Die Proben I (17,5°) und IV (19°) wurden chemisch untersucht. Man fand: Butterfett 3,41 und 4,02, Käsestoff 2,37 und 3,92, Milchzucker 6,13 und 6,60, Wasser 88,09 und 85,46.

Der Unterschied der Milchgrade 17,5 u. 19,0 zeigt sich in der chemischen Untersuchung deutlichst wieder, allein diese Differenz ist auch eine gewiss beachtenswerthe für die praktische Verwendung. Nimmt man 1 Lit. Milch = 1000 Grm. an (in Wirklichkeit 1030 oder 1040 Grm.), so kauft man bei der Milch IV mindestens 6,1 Grm. Butter, 15,5 Grm. Käse und 4,7 Grm. Zucker mehr als bei I, und beträgt der Milchverbrauch pro Tag ein Liter, so erhält man für den gleichen Preis bei IV im Jahre 2226,5 Grm. Butter, ferner 5657,5 Käse und 1715,5 Grm. Milchzucker mehr als bei I. (Arch. Pharm. [3] **9.** 440.)

Rudzki, Die *Synthese der Eiweissstoffe im thierischen Organismus.* Vf. hat Kaninchen bis zu 7 Wochen lang mit einer nur aus Kohlehydraten und Fetten bestehenden, völlig eiweissfreien Nahrung gefüttert. Stickstoff enthielt diese Nahrung bei 2 Thieren in Form von Liebig'schem Fleischextract (80 Thle. Amylum, 15 Extract. carn., 5 Thle. Olivenöl), bei 2 in Form von Harnsäure (84 Thle. Amylum, 5 Oel, 2 Asche, 8 Harnsäure). Das Controlthier erhielt 93 Stärke, 5 Oel und 2 p. c. Asche; dasselbe starb am 23. Tage. Vf. schliesst daraus, dass sich aus Harnsäure etc. und den Kohlehydraten Eiweiss synthetisch im Körper gebildet habe; das Controlthier wog im Beginne des Versuches 250 Grm. (!). — R. schliesst hieran eine Theorie über die Zuckerruhr, welche entstehen soll durch eine Störung derjenigen Organe (Leber) oder Nervenbahnen, durch deren Thätigkeit die Synthese des Eiweisses aus Kohlehydraten und stickstoffhaltigen Zersetzungsproducten bedingt werde. In Folge davon müsste der nicht zur Eiweissbildung gebrauchte Zucker und eine seiner Menge proportionale Menge von stickstoffhaltigen Zersetzungsproducten ausgeschieden werden. (Petersb. med. Wochenschr. 1876; Med. C.-Bl. **14.** 907.)

Al. Schmidt, Bemerkungen zu Hammarsten's Abhandlung: Untersuchungen über die Faserstoffgerinnung. (Pflüger's Arch. **13.** 146; Med. C.-Bl. **14.** 921.)

A. Dehn, Ueber die *Ausscheidung der Kalisalze.* (Med. C.-Bl. **14.** 908.)

W. Markownikoff, Ueber das *Vorkommen von Aceton im Harne der Diabetiker.* (Vgl. 1876. 134.) Vf. hat auch im Harne eines zweiten Diabetikers Aceton u. Alkohol in verhältnissmässig grösseren Mengen nachgewiesen. Nach ihm bildet sich Aceton im kranken Organismus in Folge eines besonderen Gährungsprocesses. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1603.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Dumas, Ueber den *Probirstein.* (Ann. Chim. Phys. [5] **6.** 263; Arch. Pharm. [3] **9.** 459.)

H. Thürach, Ueber *Beimengungen des Molybdänglanzes.* (J. pr. Chem. **14.** 305.)

H. Vohl, Vorläufige Notiz, die *Kohlensäurequellen des Kyll-Thales* in der Eifel betr. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1664.)

F. Sestini und **G. del Torre,** *Analyse der Aqua marcia* in Rom. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1692.)

E. Guignet und **A. Telles,** Chemische *Zusammensetzung der Wässer aus der Bai von Rio de Janeiro.* (C. r. **83.** 919.)

8. Technische Chemie.

Tobler's Verfahren zur *Untersuchung der Zinkerze* auf den Werken von Vieille-Montagne. (Pol. J. **222.** 380.)

P. Le Neve Foster, Ueber die *Gewinnung der Borsäure in Toscana.* (Pharm. J. and Transact., Amer. Chem. 1875. 455; Arch. Pharm. [3] **9.** 430.)

H. Hartmann, *Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika.* (B.- und Hüttenm.-Ztg. **35.** 385. 405.)

Fr. Bode, *Hasenclever und Helbig's modificirter Röstofen.* (Pol. J. **222.** 250.)

H. Jäger, *Bleiverhüttung in Mechernich,* nach einem Berichte von F. Fischer. (Pol. J. **222.** 251.)

Hauch's *continuirlich wirkender Kupferfällapparat.* (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35**. 396.)

W. Gintl, Ueber *Verfälschung von Anilinfarben.* Vf. hat wiederholt Gelegenheit gehabt, Diamantfuchsin, welches sich durch erstaunlich billigen Preis auszeichnete, als verfälscht zu erkennen, und zwar bestand die Verfälschung in nichts Anderem als in gefärbten Krystallen von Rohrzucker. Wahrscheinlich hat man diese Krystalle mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Fuchsin befeuchtet und sodann trocknen lassen, denn nur so ist es zu erklären, dass die einzelnen Kryställchen einen ebenso prächtigen grünen Metallglanz zeigen, wie die Fuchsinkrystalle selbst. (Must.-Ztg. **25**. 353.)

Hommey, Ueber *Anilinschwarz mittels der Vanadinsalze.* Vf. hat Guyard's Angaben namentlich für das Anilinschwarzfärben von Wollstoffen, welches bisher immer mit Schwierigkeiten verknüpft war, eingehender geprüft und gefunden, dass die Wolle mit Hülfe von Vanadiumsalzen wirklich leichter und schöner anilinschwarz gefärbt wird, als nach den früheren unvollkommenen Verfahren. Vor Allem ist jede vorgängige Präparation der Wolle mit rothem chroms. Kali, mit Kupfervitriol und mit Säure entbehrlich. Es genügt, die Wolle 20—30 Min. in der Flotte zu lassen, welche auf 1000 Grm. Wasser 80 Grm. salzsaures Anilin, 40 Grm. chlorsaures Kali, 0,1 Grm. vanadsaures Ammoniak und 5—10 Grm. Salzs. enthält, letztere hauptsächlich, um etwaiges noch von der Entfettung herrührendes Alkali in dem Gewebe zu neutralisiren. Dann wird die Waare durch die Grundirmaschine genommen, welche den Stoff gleichmässig aus- und die Farbeflüssigkeit fest in den Faden hineindrückt, hernach in einem warmen Locale verhängt, den anderen Tag, wenn sie grün angefallen ist, durch chromsaures Kali passirt, gut gewaschen und gereinigt. Für ganz dichtes schweres Wolltuch hält er für gut, das Tuch zwei Mal durch das Bad zu nehmen, zuerst ohne Zusatz von Metallsalz, dann nach dem Passiren durch die Grundirmaschine, ein zweites Mal unter Hinzufügung des vanadsauren Ammoniaks. Sehr vortheilhaft findet er auch das neue Verfahren, um gemischte Gewebe aus Wolle und Baumwolle, oder aus Seide und Wolle zu färben, indem alle drei Gespinnstfasern ohne besondere Behandlung vor oder nach der Färbung in einer gemeinsamen Operation das Anilinschwarz erhalten. Wird die Flotte schwächer angesetzt, so färbt sich die Baumwolle dunkelgrün, die Wolle nimmt eine schwache unansehnliche Resedanuance an; in dem darauf folgenden heissen Chrombade wird der Baumwollfaden lebhaft schwarz mit Violetstich, die Wolle gelbbraun bis olive gefärbt, so dass man zugleich auf diese Weise ganz hübsche Doppeleffecte erzielen kann. Der Preis der Vanadiumsalze scheint Hommey nicht so bedenklich zu sein, um die Ausführbarkeit des Verfahrens in Frage zu stellen. (Bull. de Rouen 1876. 263; Must.-Ztg. **25**. 369.)

F. Gouillon, Weitere Mittheilungen über das *Vanadinanilinschwarz.* Verf. giebt zu, dass man mit 1 Mgrm. Vanadinchlorür oder vanads. Ammoniak pro Liter Farbflüssigkeit wohl ein Schwarz erhält, aber die Reaction verläuft zu langsam u. manchmal unvollständig. Nach seinen Erfahrungen soll das Bad immerhin 5 Mgrm. Vanadinsalz pro Liter erhalten, um nach Verfluss von 48 Stunden ein sattes, fettiges Schwarz bei einer Temperatur von mindestens 20° zu erzielen. Da das Vanadinchlorür in zerfliesslichen, aber doch harten und deshalb nicht gerade leicht löslichen Stücken vorkommt, so hält sich Vf., um auch bei Anwendung des besser löslichen vanadsauren Ammoniaks allzu subtile Wägungen zu vermeiden, eine Normallösung von 5 Grm. Vanadinsalz pro Liter Wasser und färbt nun in folgender Flotte, indem er auf 100 Kilo Baumwollgarn 150 Liter Wasser, 15 Kilo salzsaures Anilin, 5 Kilo chlorsaures Kali und 150 Grm. jener Normallösung ansetzt. Man geht mit der nassen, gebauchten Waare in das Bad, windet nach dem Herausgehen leicht aus und verhängt dann 24 bis 48 Stunden bei mindestens 20° Wärme. Das Garn fällt grün an und färbt sich immer mehr dunkelolive bis fast schwarz. Dann wird durch ein ganz schwaches Bad von rothem chromsauren Kali passirt, in welchem das reine Schwarz sich entwickelt ohne allen Grünstich. Schliesslich ist ein kochendes Seifenbad zwar nicht nothwendig, aber es erhöht die Reinheit des Schwarz und ertheilt dem Faden ein weiches, geschmeidiges Anfühlen. (Mon. de la teint.; Must.-Z. **25**. 369.)

Volumchemische Studien,

von

W. Ostwald.

(Schluss.)

Der zweite Versuch ergiebt für die Reaction ($NaOSO_3.HCl$) =

$$-x\,(NaO.HCl - NaO.SO_3) + (1-x)\left(NaOSO_3.\frac{x}{1-x}\,SO_3\right)$$

die Gleichung

$$-618 = -740\,x + (1-x)\left(NaOSO_3.\frac{x}{1-x}\,SO_3\right)$$

welche ebenfalls durch $x = \frac{2}{3}$ befriedigt wird, denn

$$-618 = -\frac{2}{3}\,740 + \frac{1}{3}\,(-396) = -625.$$

Die ganze Reihe berechnet sich demnach in folgender Weise:

β	x	$(1-x)\left(NaOSO_3.\frac{x}{1-x}\,SO_3\right)$	$NaOSO_3.\beta HCl$ berechnet	$NaOSO_3.\beta HCl$ beobachtet
$^1/_2$	0,423	—152	—465	—472
1	0,667	—132	—625	—614
2	0,845	— 75	—691	—688
4	0,921	— 41	—723	—746

Die Zersetzung des Chlornatriums durch Schwefelsäure endlich ist mit einer Vermehrung des spec. Gewichtes verbunden.

$NaCl$	= 203861		$NaCl$	= 203861	
SO_3	= 102970		$2SO_3$	= 205940	
	306831			409801	
$NaOCl.SO_3$	= 306957	(34)		409908	(37)
	+ 126			+ 107	

Nach der Formel (a. a. O. 100) wird

γ	x	$x\left(NaOSO_3.\frac{\gamma-x}{x}\,SO_3\right)$	$NaCl.\gamma SO_3$ berechnet	$NaCl.\gamma SO_3$ beobachtet
1	0,333	—132	+114	+126
2	0,458	—202	+136	+107

Damit ist das vorliegende Material erschöpft.

Als allgemeines Resultat kann auf Grund des Gegebenen die völlige Brauchbarkeit der volumetrischen Methode zur Lösung des vorliegenden Problems hingestellt werden. In Bezug auf die Genauigkeit ist zu sagen, dass dieselbe durch Anwendung grösserer Pyknometer u. concentrirterer Lösungen sich leicht steigern lässt.

Bevor ich diesen Aufsatz schliesse, muss ich noch Eines erwähnen, was schon oben angedeutet worden ist, es ist dies die frappante Analogie der thermischen Er-

scheinungen mit den Veränderungen des specifischen Gewichtes. Zur Uebersicht habe ich beide in folgender Tabelle zusammengestellt.

Vergleichende Uebersicht der Wärmeentwickelungen und Volumänderungen.

Reaction	Wärme-entwicklung	Ver-dichtung	Reaction	Wärme-entwicklung	Ver-dicht.
$NaO.SO_3$—$NaO.NO_5$	—2072	—765	$^1/_2(NaOSO_3+NaONO_5)$.		
$NaO.SO_3$—$NaO.HCl$	—1949	—740	$^1/_4NO_5$	— 546	—216
$NaOSO_3.^1/_4SO_3$	— 396	—129	„ $^1/_2NO_5$	— 761	—296
„ $^1/_2SO_3$	— 631	—213	„ NO_5	— 968	—362
„ SO_3	— 931	—320			
„ $2SO_3$	—1176	—398	$NaONO_5.SO_3$	+ 288	+110
„ $4SO_3$	—1341	—452	$NaONO_5.2SO_3$	+ 379	+118
$NaOSO_3.^1/_4NO_5$	— 808	—294	$NaCl.HCl$	— 32	— 12
„ $^1/_2NO_5$	— 1292	—472			
„ NO_5	—1752	—658	$NaOSO_3.^1/_2HCl$	—1247	—472
„ $2NO_5$	—2026	—748	„ HCl	— 1682	—618
„ $3NO_5$	—2050	—787	„ $2HCl$	—1878	—688
$NaONO_5.NO_5$	— 39	— 30	„ $4HCl$	—1917	—746
$NaOSO_3.2NO_5$.	—2026	—748	$NaCl.SO_3$	+ 244	+126
$NaOSO_3{}^2.2NO_5$	— 978	—374	$NaCl.2SO_3$	+ 336	+107
$NaOSO_3{}^3.2NO_5$	— 664	—298			
$NaOSO_3{}^4.2NO_5$	— 520	—221			

Die Analogie findet in der That so durchgreifend Statt, dass es unnütz wäre, irgend etwas besonders hervorzuheben.

Nur ein Mal, und das ist sehr bemerkenswerth, ist sie nicht vorhanden, nämlich bei der Verbindung zwischen Säure und Basis selbst, wo der mächtigen Wärmeentwickelung keine Contraction, sondern eine Dilatation entspricht. Aber schon mit den Differenzen beider Erscheinungen von einer Säure zur anderen beginnt sie und geht dann ohne jegliche Störung, ausser durch innerhalb der Grenzen liegende Versuchsfehler, durch alle Bestimmungen. Ueber ihre Ursache enthalte ich mich zunächst jeder Vermuthung.

Weiteres über die Anwendung der neuen Methode, namentlich bei verschiedenen Temperaturen, sowie über die erwähnte merkwürdige Analogie hoffe ich nach nicht zu langer Zeit in einer Fortsetzung dieser Abhandlung berichten zu können. (Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. 8. 154.)

Neue Untersuchungen über chemische Erscheinungen, hervorgerufen durch gespannte Elektricität,

von

BERTHELOT.

In Fortsetzung seiner Versuche über die Einwirkung der Elektricität auf die Entstehung chemischer Verbindungen hat Vf. zunächst die Relationen zu bestimmen versucht, welche zwischen dem Zeichen oder der Spannung der Elektricität und der

Natur der Reactionen bestehen. Bei der ersten Versuchsreihe wurde eine Holtz'sche Maschine angewendet. Die auf dem positiven Conductor angehäufte Elektricität verbindet sich ohne Unterlass in Form von Funken mit der entgegengesetzten Elektricität des vertical. Condensators. Dieser steht durch einen Platindraht mit der inneren Belegung einer vor der Lampe zugeschmolzenen Röhre in Verbindung, welche ihrerseits diejenigen Substanzen enthält, deren chemisches Verhalten man prüfen will. Die innere Belegung ist hiernach positiv geladen, und die äussere Belegung derselben Röhre wird metallisch mit der äusseren Belegung einer zweiten ähnlichen Röhre verbunden, deren innere Belegung mit dem negativen Conductor der Maschine in Verbindung steht und mit Funken von gleicher Spannung geladen wird. Im Innern der Röhren kann übrigens kein Funken entstehen, aber die inneren Belegungen befinden sich in einem dauernden Zustande von Ladung und Entladung. Der Potential ist variabel bis zu einer Maximalgrenze und die Dauer der Entladung und Ladung ist dem Intervall zwischen zwei überspringenden Funken an der Maschine gleich, welche ihrerseits in dem umgekehrten Verhältnisse mit der Länge variiren. Auf diese Weise hat sich Folgendes ergeben.

Ozon bildet sich unter dem Einflusse beider Elektricitäten, wenn die Röhren mit reinem trocknen Sauerstoffe gefüllt sind. Die Mengen sind sehr verschieden, doch schien es zunächst, als bilde sich in der positiven Röhre immer etwas mehr als in der negativen. Da dies von zufälligen Umständen abhängen konnte, wurde der Versuch in folgender Weise modificirt. Man erhielt zwei gleiche Röhrenpaare 6 Std. lang ununterbrochen in Thätigkeit, bestimmte dann das Ozon in einer positiven und in der entsprechenden negativen Röhre; darauf wurden die Verbindungen der beiden anderen Röhren umgekehrt und die Maschine wiederum 6 Stdn. lang in Thätigkeit erhalten. Es ergab sich:

1. Röhre	+	elektrisirt	6 Std.	lang.	Ozon gebildet:	6,7 p. c.	des Sauerstoffes
1. „	—	„	„		„	5,3	„
1. „	+	„	„		„	8,0	„
1. „	—	„	„				
2. „	+	„	„		„	8,5	„
2. „	—	„	„				

Es folgt hieraus, dass die successiven Wirkungen der beiden Elektricitäten sich bis zu dem nahezu gleichen Grenzwerthe von 8 bis 8,5 p. c. addirt haben. Diese Grenze ist bei keinem Versuche überschritten worden, woraus zu folgen scheint, dass ein Gleichgewichtszustand zwischen Sauerstoff und Ozon herrscht. Bringt man vor Beginn des Versuches arsenige Säure in die Röhren, um das Ozon in dem Maasse, wie es sich bildet, immer wieder zu zerstören, so wird in gleicher Zeit beträchtlich mehr Sauerstoff ozonisirt, und schliesslich würde sogar aller Sauerstoff verschwinden, wie aus den Versuchen von Fremy und Becquerel hervorgeht. Dies ist ein umgekehrter Beweis für die Existenz eines chemischen Gleichgewichtes.

Der Einfluss der Spannung ist beträchtlich. Als die Maschine mit Funken von 1 Cmtr. Länge in Thätigkeit erhalten wurde, waren nach Ablauf von 6 Stdn. 5 bis 6 p. c. Ozon entstanden, während bei Funken von $^1/_2$ Mmtr. Länge kaum 2 p. m. gebildet wurden. Der Unterschied in der Wirkung scheint aber nur eine Verlangsamung und keine gänzliche Aufhebung derselben zu sein; jedenfalls nimmt die Ozonbildung in viel rascherem Verhältnisse ab als die Länge der Funken.

Wenn die Röhren mit einem trocknen Stickstoff-Sauerstoff-Gemenge gefüllt waren, erhielt man ebenfalls nur Ozon und in keinem Falle irgend ein Oxyd des Stickstoffes. Nur durch die Funken eines Ruhmkorff'schen Apparates entstehen salpetrige Verbindungen in geringen Mengen, aber auch hier jedenfalls nur auf der Bahn des Funkens selbst in Folge der sehr hohen Temperatur.

Die Bildung von *Acetylen* konnte mehrfach beobachtet werden, wenn man die Röhren mit Stickstoff und mit Dämpfen organischer Verbindungen, z. B. Aether, Benzol etc., füllte, aber auch hier nur, wenn die Spannungen möglichst gross waren, während bei Funken von $^1/_2$ Mmtr. Länge Acetylen in kaum wahrnehmbarer Menge auftrat.

Die *Absorption des Stickstoffes durch organische Verbindungen* findet auch bei diesen Versuchen wie bei den früheren (1876. 451. 482) Statt und zwar bei den schwächsten wie bei den stärksten Spannungen. Die Versuche wurden ausgeführt, indem man die Silber- oder Platinbelegungen unmittelbar mit dem Gase in Berührung brachte oder letzteres zwischen zwei Glasoberflächen isolirte. Die Einwirkung ist selbst bei Spannungen, welche von Ozon oder Acetylen nur sehr zweifelhafte Mengen erzeugen, noch deutlich wahrnehmbar. Während dieser Fixirung des Stickstoffes bildet sich weder Ammoniak noch salpetrige, noch Salpetersäure noch Cyanwasserstoffsäure; die Bildung der letzteren durch freien Stickstoff verlangt ebenfalls die hohe Temperatur des elektrischen Funkens. Vergleichende Versuche mit verschiedenen absorbirenden Substanzen ergaben, dass die grösste Wirkung durch Papier, eine weniger grosse durch Aether und die geringste durch Benzol erreicht wird. Diese Verschiedenheit liegt jedenfalls in der ungleichen Stabilität jener Substanzen und an der verschiedenen Natur der stickstoffhaltigen Körper, welche davon deriviren. Mit Papier bilden sich gleichzeitig unlösliche, wenig gefärbte Stickstoffverbindungen, welche mit der Papierfaser verbunden bleiben, und lösliche fast farblose Verbindungen, welche sich auf der Platinbelegung condensiren. Letztere enthalten so grosse Mengen Stickstoff, dass sie beim Erwärmen selbst ohne Zusatz von Natronkalk freies Ammoniak geben und Lackmus bläuen. Diese Versuche bestimmen zwar die allgemeinen Bedingungen der durch die elektrischen Entladungen erzeugten chemischen Wirkungen etwas genauer, allein sie entscheiden noch nicht in völliger Reinheit die Frage über den Einfluss der Elektricitätsspannung. Denn diese wechselt bei den Versuchen während des Intervalls zwischen zwei überspringenden Funken fortwährend und zwar in einem Umfange von mehreren Tausend Daniell'schen Einheiten. Welches ist der Einfluss dieser ununterbrochenen Variationen? Sind die chemischen Reactionen vielleicht gerade durch sie, d. h. durch die molecularen Stösse und Vibrationen, welche sie erzeugen, bedingt oder sind sie vielleicht nur die Folge einer einfachen Differenz des Potentials und einer einfachen Orientation der Gasmoleküle, ohne Intervenienz eines Volta'schen Stromes, wie bei einer geschlossenen Säule, oder einer Erhöhung der Temperatur, wie beim Funken, oder brüsker und ununterbrochener Spannungsänderungen, wie beim Ruhmkorff'schen Apparate?

Um diese Frage zu entscheiden, hat Vf. eine grosse Reihe von Versuchen ausgeführt. Er hat beispielsweise die beiden Belegungen seiner Röhren nicht mit einer Holtz'schen Maschine, sondern mit dem Pol eines einzigen Leclanché'schen Elementes verbunden, wodurch kein Strom erzeugt, sondern nur eine schwache Spannungsdifferenz hervorgebracht wurde. Diese Versuche sind noch nicht beendigt und wird Vf. später darauf zurückkommen. (C. r. 83. 933.)

Kleine Mittheilungen.

Die Verstärkung mit Platinchlorid, von J. M. Eder und V. Tóth. Schon seit langer Zeit ist die Verstärkung mit Gold, Platin und Palladium bekannt und von Zeit zu Zeit tauchen immer wieder neue Vorschläge in dieser Richtung auf. Von diesen Metallen scheint das Platin, das den Vorzug der grösseren Billigkeit hat und den Bildern einen schönen Ton giebt, mit Vorliebe angewendet zu werden. Ueber den Werth der mit Platinchlorid erzielten Bilder sind die Photographen nicht einig, denn einerseits rühmt man die Zartheit und Weichheit der damit verstärkten Negative und die Eigenschaft des Platinchlorides, Halbschatten zu conserviren, andererseits empfiehlt man es wieder zur Erzeugung von Stichproductionen, an welche geradezu contrare Anforderungen gestellt werden.

Die Wirkung des Platinchlorides auf das Silberbild ist rein chemischer Natur und deshalb lässt sich die Platinverstärkung nicht wie die Pyrogallusverstärkung beliebig fortsetzen, sondern sie findet bald ihre Grenzen. Der Vortheil der Platinverstärkung ist jedoch nicht zu unterschätzen, wenn es sich um vollständige Klarheit der Lichter handelt, denn so vortrefflich die Verstärkung mit Pyrogallussäure und Silber ist, kann doch nicht geleugnet werden, dass sie oft, wenn man bis zur vollständigen Undurchsichtigkeit verstärkt, verschleiert und sich daher zu Stichreproductionen nicht eignet, weil die feinen Linien zugedeckt werden.

Die Vff. untersuchten zuerst die Einwirkung von Platinchlorid auf ein mit Eisen entwickeltes Negativ (Reproduction eines Kupferstiches) u. verglichen die Wirkung verschiedener Platinlösungen (d. h. Lösungen, die mit verschiedenen Säuren angesäuert und verschieden concentrirt waren etc.) auf das Negativ, welche Verhältnisse noch immer nicht endgültig festgestellt waren. Die Einen empfehlen eine mit Soda neutralisirte und dann mit Salpetersäure angesäuerte Lösung, Andere mit Essigsäure angesäuerte und wieder Andere neutrale Lösungen. Ebenso verschieden ist die Ansicht über die zweckmässigste Concentration derselben, denn die Angaben schwanken zwischen Lösungen von der Concentration 1:120 bis 1:7000.

Die Vff. beobachteten zuerst den Einfluss der Säure im Bade, und zwar stellten sie eine Lösung von 1 Thl. trocknem Platinchloride in 800 Thln. destillirtem Wasser her (man könnte ebenso gut Brunnenwasser nehmen) und säuerten je $^1/_2$ Lit. davon mit 20 Tropfen chemisch reiner Salpeters., ein anderes ebenso grosses Volumen mit 30 Tropfen Eisessig und ebenso viel mit 20 Tropfen Salzs. an. Die Wirkung wurde so verglichen, dass Fragmente ein und desselben Negativs in die in Porcellantassen befindlichen Bäder getaucht wurden und gleich lange darinnen blieben. Die Wirkung der drei Bäder war ziemlich gleich; das Silberbad wurde rasch tiefschwarz. Am raschesten wirkte die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung, am wenigsten rasch die mit Essigsäure versetzte. Doch war der Unterschied nur in den ersten Minuten der Einwirkung bemerkbar und später zeigte die in der essigsauren Lösung liegende Platte bei auffallendem Lichte sogar ein etwas satteres Schwarz als die in den beiden anderen Flüssigkeiten befindlichen.

Nach etwa einer halben Stunde nahmen die Schwärzen nicht mehr zu und andere Platten, welche 15 Stdn. im Bade blieben, hatten vor diesen nichts voraus. Es wurde gewaschen und getrocknet und jetzt zeigte es sich, dass bei durchfallendem Lichte alle in den drei verschiedenen Bädern verstärkten Negative gleiche Intensität hatten und diese wiederum nicht um Vieles intensiver waren als das unverstärkte Bild, während sie bei auffallendem Lichte ausserordentlich dicht schienen.

Vergleichende Versuche mit zwei Lösungen, die eine 1:200, die andere 1:2000, ergaben, wie zu erwarten war, dass die concentrirtere weit rascher wirkte als die verdünnte und das Negativ viel früher zu Ende verstärkt war, dagegen erreicht man nach längerer Wirkung des verdünnten Bades dieselbe Kraft. Es erschien als die beste Concentration — auf die übrigens, wie schon erwähnt, nicht viel ankommt — eine Lösung 1:800 bis 1:1000; verdünntere erschöpfen sich bald.

Grüne erwähnt am früher angeführten Orte, es werde das Silberbild in Chlorsilber umgewandelt, ohne eine Spur Platin abzusetzen, wenn die Lösung einen Ueberschuss von Salzsäure enthält und dann mit Salpetersäure angesäuert wird: dass die Salzsäure allein nichts schadet, haben wir oben gezeigt. Aus Anlass dieser Behauptung setzten die Vff. unserer mit Salzsäure angesäuerten Platinlösung ($^1/_2$ Lit.) 20 Tropfen Salpetersäure zu und brachten ein Fragment eines Negativs hinein, während ein anderes in die mit Salpetersäure allein angesäuerte Lösung gebracht wurde und ein anderes unverstärkt blieb. Es schlug sich augenblicklich aus dem mit Salzsäure und Salpetersäure versetzten Bade Platin nieder und nach einer halben Stunde wurden beide Platten aus dem Bade genommen. Das in dem erst genannten Bade verstärkte zeigte einen mehr bläulichen Ton und war etwas dünner als das in dem zweiten, enthielt aber sichtlich viel Platin. Wenn man bedenkt, dass in dem unreinsten festen Platinchlorid niemals nur halb so viel Salzsäure vorkommt, als wir absichtlich zusetzten und wir dennoch ein hübsches Platinbild erhielten, so müssen wir die Angabe Gr. über diesen Gegenstand für falsch erklären, und besonders, wenn man das Platinchlorid bei seiner Darstellung zur Vertreibung der letzten Reste freier Säure lange Zeit auf dem Wasserbade erhitzte, ist die dem Ansäuern vorhergehende Neutralisation mit Soda überflüssig.

Neutrale Platinlösungen sind ohne Vortheil; sie arbeiten nur langsamer als saure. Die Anwendung von Platinsalmiak, der ebenfalls wegen seiner neutralen Reaction und Luftbeständigkeit

vorgeschlagen wurde, bietet, da er bei geringerem Platingehalte theurer und schwieriger zu beschaffen ist als Platinchlorid, keine Vortheile vor diesem.

Vff. geben einer Lösung von 1 Thl. Platinchlorid in 1000 Thln. Wasser und 20 Tropfen Salpetersäure den Vorzug. Bei der Einwirkung von Platinchlorid auf das Bild geht das Silber desselben in Chlorsilber über. Das Negativ dunkelt daher durch Zersetzung des Chlorsilbers nach und dies bewog manche Photographen, das Chlorsilber weg zu fixiren. Dies ist ein Vorgehen, was dem Zwecke des Verstärkens direct entgegenwirkt. Viel besser ist es, das Chlorsilber in metallisches Silber zu verwandeln, wodurch das Silber im Bilde erhalten bleibt und dieses sogleich eine unveränderliche Dichte erlangt. Vff. übergossen daher das Bild nach dem Verstärken mit Platinchlorid ohne zu waschen mit Eisenentwickler, wodurch das Chlorsilber zu Silber reducirt wird.

Man kann die Dichte noch vermehren, wenn man nach gutem Abwaschen des Entwicklers zum zweiten Male in's Platinbad bringt, und es wird sich neuerdings dieselbe Quantität Platin niederschlagen wie das erste Mal, denn jetzt ist genau so viel metallisches Silber im Bilde wie beim Beginn des Verstärkens. Durch diese wiederholte Entwickelung und Verplatinirung wird das Negativ dichter; aber dieser Process lässt sich nicht bis zu jedem beliebigen Grade von Undurchsichtigkeit treiben, weil das ausfallende Platinschwarz sich bei der dritten oder vierten Wiederholung nicht mehr fest anlegt, sondern abgeschwemmt wird.

Auch versuchten Vff., der Platinlösung Eisenvitriol zuzusetzen, damit sich dieser Reductions- und Niederschlagungsprocess im Bade selbst vollziehe und lösten in $^1/_2$ Lit. mit Essigsäure angesäuerter Platinlösung 20 Grm. Eisenvitriol; das Resultat war dasselbe wie bei der getrennten Anwendung reiner Platinlösung und Entwickelung, aber die Bilder wurden dichter als bei nur einmaliger Platinirung mit Platinchlorid. Leider zersetzt sich eine Eisenvitriol enthaltende Platinlösung nach mehreren Wochen unter Abscheidung von metallischem Platin; Vff. empfehlen daher diesen Zusatz nicht in's Platinbad. Sie betonen, dass diese Methode bei Anwendung eines nur entwickelten Negativs nur für Portraitphotographie, nie aber für Stichreproductionen anwendbar ist, weil sich keine genügende Dichte erzielen lässt. Zu letzterem Ende ist das Platinchlorid nur unter Zuhülfenahme einer anderen Methode brauchbar. Dahin zielen viele Vorschläge: das mit Silber schwach verstärkte Negativ nachträglich mit Platin zu verstärken oder die Platin- (oder Gold-) Verstärkung mit der Quecksilberverstärkung zu combiniren.

Der Vff. Bestreben war, die Silberverstärkung ganz zu eliminiren (wegen der oben angeführten Gründe); auf die Anwendung von Quecksilbersalzen oder des Uranverstärkers wurde nicht reflectirt, weil die allgemein bekannten Uebelstände derselben (bes. Unbeständigkeit) deren Vortheile überwiegen.

Gute Resultate gaben das Schwefelammonium und das Schlippe'sche Salz. Die Anwendung ist einfach: Man verstärkt, wie eben angegeben, mit Platin, reducirt das gebildete Chlorsilber mit Eisenvitriol und wiederholt dies 2 bis 3 Mal. Nach der letzten Behandlung mit Platinchlorid wird die Platte nicht mehr mit Eisenlösung übergossen, sondern das gebildete Chlorsilber muss, wenn hinterher mit Schwefelammon oder Schlippe'schem Salze verstärkt werden soll, als solches vorhanden bleiben. Nach sorgfältigem Waschen wird Schwefelammonium aufgegossen, wodurch die Schwärzen an Intensität gewinnen.

Die Methode ist brauchbar und leicht auszuführen; die Details leiden nicht im Geringsten. Es ist nicht ohne Interesse, nach Vollendung der Platinverstärkung noch eine vortheilhafte anderweitige Verstärkung anwenden zu können; jedoch sind die Vff. überzeugt (aus oben erwähnten Gründen), dass das Platinchlorid als Verstärkungsmittel sich niemals einbürgern wird. (Photogr. Correspond. 12. 237.)

Ueber den Smirgel von Naxos und dessen Untersuchung, von X. Landerer. Je härter der Smirgel ist, desto besser ist er und desto theurer wird derselbe verkauft; je weniger er an der Luft und durch die Feuchtigkeit roth wird, desto freier an Eisenoxyd ist er. Um die verschiedenen Smirgelsorten auf ihren Härtegrad zu untersuchen, sah ich vor vielen Jahren von Amerikanern in Smyrna, die die Smirgel-Ablagerung in Kleinasien gepachtet hatten, folgende Smirgelprobe ausführen. Der zu untersuchende Smirgel wird in einem Stahl- oder Achatmörser zu feinem Pulver zerrieben, von diesem wird 1—2—3 Grm. auf eine genau gewogene Glasplatte gebracht und mit einer ebenso genau gewogenen Glaspistille so lange gerieben, bis von dem Glase nichts mehr abgerieben wird, und sodann werden diese beiden Gläser gewogen.

Je grösser der Gewichtsverlust, desto härter ist der Smirgel und desto theurer wird er verkauft. Als der beste zeigt sich der der Insel Naxos, jedoch auch unter diesem kommen reinere und schlechtere Sorten vor, denn es zeigen sich solche oft mit viel Glimmer durchwachsen und diese Lager sind auf krystallinisch körnigem Kalke aufgelagert. Der Smirgel von Naxos enthält in 100 Thln.: Thonerde 86, Kieselsäure 3, Eisenoxyd 4, Wasser 7, und die bessere Sorte hat ein spec. Gew. 3,96, so dass der Smirgel von Naxos hinsichtlich des spec. Gewichtes und der Härte dem Korund oder Demantspath, der sich auch, jedoch höchst selten, ausgeschieden im Smirgel findet, ähnlich ist. Durch die aufgetauchte Oryktomanie wurden auch auf der Insel Olearos-Antiparos, in der Maina und in anderen Orten Cephalloniens solche Smirgel-Ablagerungen aufgefunden. Da jedoch der Verkauf der Smirgel ein Monopol der Regierung ist, so haben diese Ablagerungen für die anderen Besitzer keinen Werth.

Die Ausbeutung des Smirgels geschieht auf Naxos in folgender Weise:

In der Nähe und auf den Ablagerungen werden rasch brennende Holzfeuer angezündet. Wenn nun durch die Feuer diese Smirgelblöcke in einen glühenden Zustand gebracht wurden, so wird Wasser aufgegossen. Unter fürchterlichem Knallen, gleich Kanonenschüssen, zerklüften sich die Blöcke und werden sodann mittels eiserner Instrumente zerkleinert oder auch solche Glühoperationen wiederholt, bis die Masse in durch Maulesel zu transportirende Stücke umgewandelt ist. Diese werden an das Meeresufer gebracht und verschifft. Für 200,000 Frcs. solcher Smirgel verkauft die Regierung jährlich.

Den Smirgel kannten schon die alten Hellenen und Römer. Man nannte das Gestein Σμίρις. Die alten Hellenen gebrauchten dieses Mineral zum Reinigen und Poliren der Metalle und aus dem Auffinden solcher Smirgelstücke in Korinth und auch eines solchen Stückes in einem Grabe dürfte hervorgehen, dass schon die alten so hoch berühmten Kupferschmiede in Korinth sich dieses Minerales zum Poliren ihrer Kupfergegenstände bedienten. Diese bestehen theils aus Kupfer, theils aus dem so berühmten Oles Corinthiacum, das 80 p. c. Kupfer und 20 p. c. Zinn enthält. Mit diesem Pulver, dass die Römer Pulvis Naxiae nannten, wurden die Kupferspiegel der Damen geputzt. Auch ein solches Smirgelpulver fand sich in einem zierlichen Gefässe einer Dame, der man noch ihren Spiegel ins Grab mitgegeben hatte. (B.- u. H.-Ztg. 35. 310.)

Die Bleiverstärkung, eine neue Verstärkungsmethode, von J. M. Eder u. V. Tóth. Es ist schwierig, unter den verschied. Verstärkungsmethoden eine zu finden, welche ein schwaches, dünnes Negativ (unterexponirt, wie es bei Stichreproductionen oft nothwendig ist) sehr intensiv kräftigt, ohne es irgend wie zu verschleiern. Die Quecksilber- und Uranverstärkung, die diesen Anforderungen annähernd entsprechen, werden in neuerer Zeit nicht oder nur selten angewendet, besonders der Unbeständigkeit des damit erhaltenen Bildes wegen. Die Silberverstärkung lässt sich nur bis zu einem gewissen Grade von Dichte fortsetzen, wenn nicht die Klarheit des Bildes leiden soll. Man pflegt daher auch mit Silber nur schwach zu verstärken u. dann einen Verstärker anzuwenden, der auch bei langer Einwirkung das Negativ nicht verschleiert (Gold, Platin, Schwefel u. a. m.). Der Schwefelverstärkung (Vogel, Taschenwörterbuch 117) und der mit Schlippe'schem Salze (Phot. Arch. 1865. 113) darf man den Vorwurf der Unbeständigkeit nicht machen, aber leider lässt sich damit ohne vorherige Silberverstärkg. kein genügend dichtes Negativ erzielen. (Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Behandlung neuer hölzerner Fässer zur Aufbewahrung von Wein und Most. Neue hölzerne Fässer ertheilen dem Weine und Most bekanntlich einen schlechten Geschmack und führen auch wohl gänzliches Verderben herbei. Man beugt dem vor, wenn man die Fässer mit einer Sodalösung auslaugt. Für ein Fass von 60 Liter Inhalt genügt 1 Pfund krystallisirtes kohlensaures Natron. Man löst dieses Salz in Wasser, füllt das Fass halb voll, rollt es eine Zeitlang, füllt es dann mit der Lösung ganz voll und lässt es 12 bis 14 Tage stehen. Die Lauge ist dann ganz braun gefärbt und wird abgelassen, das Fass abermals mit Wasser gefüllt einige Tage hingestellt und dann ausgespült. Jetzt hält sich der Wein in einem solchen Fasse vortrefflich. (Polyt. Notizbl. 31. 320.)

Anilinbroncefarbe, von O. Fiorillo. 10 Thle. Anilinroth (sog. Diamantfuchsin) u. 5 Thle. Anilinpurpur (Methylviolet) werden in 100 Thln. 95° Alkohol gelöst, indem das Gefäss mit der Mischung, um die Auflösung zu befördern, in ein Wasserbad gesetzt wird. Ist die Lösung erfolgt, so werden 5 Thle. Benzoësäure hinzugefügt und 5 bis 10 Minuten lang gekocht, bis sich die grüne Farbe der Mischung in eine helle goldene Broncefarbe verwandelt hat. Die so erzeugte Farbe besitzt hohen Glanz, grosse Dauer und haftet fest an Papier, Papiermasse, Holz, Glas, Zinn, Porcellan, Leder, überhaupt an fast allen Stoffen. Sie lässt sich leicht mit einem Pinsel auftragen und trocknet in wenigen Minuten. Sie erfüllt ihren Zweck ebenso gut auf weissem wie farbigem Untergrunde und eignet sich der Leichtigkeit und ihrer Dauerhaftigkeit wegen für Damenschuhe, Pantoffeln und andere Lederwaaren, denen sie eine helle goldbroncene Färbung giebt. Sie soll auch an Metallen jeder Art festhaften und ist deshalb zu allen möglichen Verzierungen verwendbar. (Polyt. Notizbl. 31. 320.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 4. **Chemisches Central-Blatt.** 24. Januar 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Aymonnet, *Absorptionsvermögen der Körper für Wärme.* Vf. hat verschiedene Lösungen und Flüssigkeiten auf ihr Wärmeabsorptionsvermögen nach einer hier nicht näher zu beschreibenden Methode untersucht und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Lösungen in Wasser.

Gelöste Körper	Zusammensetzung	Gehalt der Lösung	Dichte bei 17°	Absorptionsvermögen
Eisenchlorid	Fe_2Cl_3	59,0 p. c.	1,467	0,9329
Chlorstrontium	$SrCl+6Aq$	78,0	1,125	0,9014
Kaliumdisulphat	S_2O_7K+Aq	72,0	1,207	0,8926
Chlorzink	$ZnCl$	62,0	1,444	0,8591
Chlornatrium	$NaCl$	80,0	1,146	0,8557
Bromzink	$ZnBr$	72,0	1,298	0,8423
Jodzink	ZnJ	72,0	1,306	0,8356
Chlorbarium	$BaCl+2Aq$	75,0	1,214	0,8289
Salpeters. Ammoniak	$N_2O_6H_4$	56,0	1,189	0,8221
Chlorcalcium	$CaCl+6Aq$	33,3	1,489	0,8054
Wasser	HO	100,0	0,999	0,8020
Chlormagnesium	$MnCl+6Aq$	57,0	1,267	0,7852
Lösungen in Schwefelkohlenstoff.				
Schwefelkohlenstoff	CS_2	100,0	1,268	0,1208
Jod	J	85,4	1,401	0,1200
Schwefel	S	88,3	1,336	0,1185

Verschiedene Flüssigkeiten.

Flüssigkeiten	Zusammens.	Dichte b. 17°	Absorptionsver.
Natriumsulphocarbonat	$NaCS_3,9HO$	1,489	0,8087
Wasser	HO	0,999	0,8020
Amylalkohol	C_5H_6O	0,815	0,7752
Essigsäure	CHO	1,063	0,7281
Aethylalkohol	C_2H_3O	0,793	0,6912
Methylalkohol	CH_3O	0,812	0,6879
Chloroform	C_2HCl_3	1,491	0,2516
Terpentinöl	C_5H_4	0,866	0,5805
Toluol	C_7H_4	0,866	0,4933
Benzol	C_2H	0,881	0,4866
Schwefeläther	C_4H_5O Was. 3%	0,736	0,5771

Wenn man die relativen Absorptionsmengen der Körper der letzten Tabelle mit ihren Wärmecapicitäten in Bezug auf die Volumeinheit vergleicht, so erhält man:

Substanzen	Relativ. Absorptionsvermögen	Wärmecapacitäten
Wasser	1,000	1,000
Essigsäure	0,815	0,700
Aethylalkohol	0,774	0,587
Methylalkohol	0,764	0,548
Terpentinöl	0,661	0,400
Aether	0,664	0,348
Benzol	0,545	0,279

Auf Grund einer Theorie, welche Vf. an einem anderen Orte ausführlich erörtern wird, ist er zu folgenden Untersuchungen veranlasst worden: 1. Ob die Absorptionsvermögen der zusammengesetzten Körper der Formel $a = \frac{A.E}{D.N}$ entsprechen, wo a das Atom-Absorptionsvermögen, A das Absorptionsvermögen, E das Aequivalent, D die Dichte und N die Zahl der Atome bedeutet; 2. ob die vorhergehenden Lösungen der Formel

$$a = \frac{100\,A}{D}\left(\frac{E'}{N'p'} + \frac{E}{Np}\right)$$

entsprechen, wo A und D das Rotationsvermögen und die Dichte der Lösung, $\frac{E'}{N'}$ u. p' das mittlere Aequivalent und den Procentgehalt der Lösung, und $\frac{E}{N}$ und p das mittlere Aequivalent und den Procentgehalt der gelösten Körper bedeuten.

Verschiedene Flüssigkeiten.

Substanzen	A	a	Substanzen	A	a
Natriumsulphocarbonat	0,8087	3,74	Methylalkohol	0,6879	3,42
Wasser	0,8020	3,61	Chloroform	0,2516	3,36
Amylalkohol	0,7752	3,49	Terpentinöl	0,5805	2,53
Essigsäure	0,7281	3,43	Toluol	0,4933	2,38
Aethylalkohol	0,6992	3,41	Benzol	0,4866	2,39
Gelöste Körper	**A**	**a**	**Gelöste Körper**	**A**	**a**
Eisenchlorid	0,9329	4,32	Jodzink	0,8356	3,91
Chlorstrontium	0,9014	4,07	Chlorbarium	0,8289	3,81
Kaliumdisulphat	0,8926	4,00	Salpetersaures Ammoniak	0,8221	3,71
Chlorzink	0,8591	3,99	Chlorcalcium	0,8054	3,65
Chlornatrium	0,8557	3,97	Wasser	0,8020	3,61
Bromzink	0,8423	3,93	Manganchlorür	0,7852	3,47

Lösungen in Schwefelkohlenstoff.

	A	a		A	a
Schwefelkohlenstoff	0,1208	1,21	Schwefel	0,1185	1,18
Jod	0,1200	1,24			

Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass das Atom-Absorptionsvermögen constant zu sein scheint: 1. für alle einfachen und in demselben Mittel gelösten Körper; 2. für alle einfachen Körper, welche Theile von Verbindungen analoger chemischer Constitution sind. (C. r. **83.** 971.)

F. Kohlrausch, Ueber das *elektrische Leitungsvermögen des Wassers* und einiger anderen schlechten Leiter. (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 1.)

W. Wernicke, Ueber die Bestimmung der *Constanten für die Absorption des Lichtes im metallischen Silber.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 65.)

E. Lommel, Die *Interferenz des gebeugten Lichtes.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 82.)

3. Anorganische Chemie.

G. F. H. Markoe, Neue *Methode zur Bereitung von Phosphorsäure.* (Arch. Pharm. [3] **9.** 531; C.-Bl. 1876. 110.)

E. Frey, Notiz über die *Darstellung der Erdmetalle* in der chemischen Fabrik von

Schuchardt in Görlitz. Vf. theilt die Erfahrungen mit, die er bei der Darstellung von Erdmetallen gemacht hat. Zum Gelingem fand er vor Allem eine genaue Beobachtung aller von Bunsen angegebenen Einzelnheiten im Verfahren erforderlich. Es wurde ihm dadurch möglich, bei hunderten von Versuchen gute Resultate sicher zu erhalten. Nur in der angegebenen Stromstärke von 90° wich er ab, indem er fand, dass eine von 60° die reichste Ausbeute giebt. Er bekam blanke Kugeln der genannten Metalle von 2,5 bis 4 Grm. an Gewicht. In Benzol, über Natrium rectificirt, standen sie auf den Ausstellungen zu London und Philadelphia zur Ansicht.

In Betreff des *Calciums* bemerkt der Vf., dass es nicht messinggelb sei, sondern dass es ganz wie Aluminium aussehe. Nach ihm ist es spröde und lässt sich nicht zu Blech oder Draht ausdehnen.

Das *Strontium* dagegen ist ein hell messinggelbes, sehr geschmeidiges Metall und lässt sich leicht auswalzen und zu Draht ziehen, oxydirt sich aber rascher als das Calcium.

Barium auf diesem Wege in compactem Zustande darzutellen, ist trotz vieler Versuche auch dem Vf. nicht gelungen, was in dem hohen Schmelzpunkte seinen Grund haben muss, der höher zu sein scheint, als der des Roheisens. Dagegen gelang es ihm, dieses Metall aus dem Amalgam, wenn auch nicht im geschmolzenen, doch im zusammengesinterten Zustande zu erhalten, und zwar in Massen von mehr als 100 Grm. an Gewicht. Es geschah dies durch Abdestilliren des Quecksilbers in einem Gefässe aus Schmiedeeisen, versehen mit einem aufgeschliffenen Deckel, in den zwei eiserne Röhren eingeschraubt waren. Während das mit Thon beschlagene Gefäss der heftigsten Glühhitze ausgesetzt war, wurde durch die eine derselben fortwährend trocknes Wasserstoffgas geleitet.

Kleine Kugeln von *Lithium* konnten in einem Schiffchen von Eisen zu Stücken von fast 2 Grm. zusammengeschmolzen werden.

Das auf elektrolytischem Wege dargestellte *Cerium* hatte alle die Eigenschaften, die von Wöhler, der es schon 1867 aus dem Chlorür mit Natrium reducirt hatte, von diesem Metall angegeben worden sind. Besonders ausgezeichnet ist es durch die von letzterem beschriebene glänzende Feuererscheinung, mit welcher es explosionsartig verbrennt. (Ann. Chem. **183**. 367.)

Lecoq de Boisbaudran, *Chemische Reactionen des Galliums.* Wenn ein Gemenge von Aluminium und Galliumchlorid wiederholt mit überschüssigem Ammoniak behandelt wird, so sind die ersten ammoniakalischen Lösungen sehr reich an Galliumoxyd, während die letzten nur Thonerde enthalten.* Eine einzige Fällung durch einen grossen Ammoniaküberschuss genügt, um einerseits eine an Aluminium arme Galliumlösung und andererseits eine Aluminiumlösung zu erhalten, welche nur wenig Gallium enthält. Wenn man eine gemischte Lösung von Aluminium- und Galliumchlorür mit kohlens. Natrium fractionirt, so zeigen die ersten Fällungen die Linien $Ga\,\alpha$ 417,0 und $Ga\,\beta$ 403,1 in grösster Intensität, die folgenden in abnehmender Stärke. Man gelangt indess auf diesem Wege nicht zu einer vollständigen Trennung des Galliums von dem Aluminium. Das Indium wird durch kohlensaures Natrium nur nach dem Gallium gefällt. Schwach saure Lösungen von Galliumchlorid und -sulphat werden in der Kälte durch schwach saures essigsaures Ammoniak nicht gefällt, die neutralen Lösungen dagegen werden getrübt; ein Ueberschuss von essigs. Ammoniak macht die Flüssigkeit wieder klar und diese trübt sich auch beim Erhitzen nicht wieder, wenigstens wenn man nicht viel Wasser hinzufügt. Das Galliumchlorid ist sehr löslich u. zerfliesslich. Nach dem Trocknen zieht es rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst. Seine conc. Lösung ist klar, aber sie wird durch Wasser getrübt. Der Niederschlag wird durch verdünnte Salzsäure nur sehr langsam gelöst. Fügt man einer conc. Galliumchloridlösung genau so viel Salzsäure hinzu, dass man jene mit Wasser verdünnen kann, ohne dass sie sich trübt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen stark trübt u. beim Abkühlen wieder klar wird. Eine schwach saure Lösung von Galliumchlorid bei gelinder Wärme abgedampft, hinterlässt krystallinische Nadeln oder Blättchen, welche stark auf das polarisirte Licht einwirken. Das Galliumsulphat ist nicht zerfliesslich. Mit kaltem Wasser giebt es eine klare Lösung, welche sich beim Erhitzen trübt und beim Abkühlen wieder klärt. Vf. stellte eine Lösung von Galliumalaun dar, indem er die Lösungen von Ammonium- und Galliumsulphat mischte. Bei völliger Abwesenheit allen Staubes blieb die Flüssigkeit klar; sobald man aber nur ein kleines Stückchen gewöhnlichen Alauns hineinbrachte, schieden sich sogleich grosse u. gut ausgebildete Krystalle von Ammoniumgalliumalaun ab. Die Existenz des Salzes ist daher ausser Zweifel gestellt. (C. r. **83**. 824.)

---

*Es ist bekannt, dass man eine gute und vollständige Fällung der Thonerde durch Ammoniak nur bei Gegenwart von Ammoniaksalzen erhält. Weniger bekannt dürfte sein, wie beträchtlich die Löslichkeit der Thonerde in reinem Ammoniak ist. Wenn man eine solche Lösung mit einigen Tropfen eines Ammoniaksalzes versetzt, so erhält man immer einen reichlichen Niederschlag von Thonerde.

W. Heintz, Ein *neues, zwei verschiedene Ammoniakbasen enthaltendes Platinsalz.* In seinem Aufsatze über das Isotriacetonamin (Ann. Chem. **178.** 326) hat Vf. bereits eines solchen Platinsalzes, welches zwei verschiedene Basen enthält, gedacht. Jetzt ist ihm ein zweiter ähnlicher Fall vorgekommen, indem er ein Platindoppelsalz erhalten hat, welches zugleich Triacetonamin und Triacetonalkamin enthält. Dieses wurde zuerst zufällig erhalten, dann stellte es Vf. aber auch synthetisch dar, indem er die Platinsalze des Triacetonamins und Triacetonalkamins zu gleichen Aequivalenten in Wasser auflöste und der freiwilligen Verdunstung überliess. In beiden Fällen wurden quadratische, gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche sich von den Platinverbindungen der einfachen Basen durchaus unterscheiden. (Ann. Chem. **183.** 317.)

B. Arenheim, Das *Molybdänpentachlorid als Chlorüberträger.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1788.)

4. Organische Chemie.

G. Balbiano, Ueber die *Einwirkung von Natriumhydrat auf inactiven Gährungsamylalkohol.* Forts. v. 1876. 786.) Im Widerspruche mit den Angaben von Backhofen, aber in Uebereinstimmung mit solchen von Le Bel theilt Vf. mit, dass links drehender Amylalkohol beim Kochen mit überschüssigem Natronhydrat inactiv werde, dass aber unter solchen Verhältnissen mit links drehendem oder mit inactivem Alkohol niemals ein rechts drehender Alkohol erhalten werde. Die durch diese Operation bewirkte Erhöhung des Siedepunktes auf 133—134°, sowie die Wasserabscheidung, erkläre sich aus der Bildung von etwas Diamyloxyd. Letzteres kann durch Zusatz von conc. Schwefelsäure abgeschieden werden und aus der zugleich gebildeten Amylschwefelsäure wird das normale Barytsalz des inactiven Alkohols, sowie dieser selbst mit unveränderten Eigenschaften wieder erhalten. (Gazz. Chim. **6.** 402; Ber Chem. Ges. **9.** 1692.)

G. Bertoni, Ueber *continuirliche Darstellung von Aethylnitrat.* (Gazz. Chim. **6.** 406; Ber. Chem. Ges. **9.** 1692.)

N. Menschutkin, Ueber die *Tartronaminsäure.* (Bull. de l'acad. d. sc. de St. Pétersb. **22.** 138; C.-Bl. 1876. 627.)

N. Menschutkin, Ueber *Aethyl- und Methylsuccinimid.* (Bull. de l'acad. d. sc. de St. Pétersb. **22.** 145; C.-Bl. 1876. 589.)

H. Kolbe, Chemische *Constitution des Benzols und Phenols* und einiger Derivate derselben. (J. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 347.)

C. Pauly, Ueber *Benzoldisulphinsäure.* Den Disulphonsäuren entsprechende Disulphinsäuren sind noch nicht bekannt. Zur Ausfüllung dieser Lücke hat Vf. die Disulphinsäure des Benzols darzustellen versucht. Das bei 63° schmelzende, der Metadisulphobenzolsäure entsprechende Chlorür, $C_6H_4\begin{cases}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{cases}$ wurde unter Wasser mit Zinkstaub behandelt, das Reactionsproduct mit Kaliumcarbonat zerlegt, die Lösung des Kaliumsalzes concentrirt, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt, wobei sich zwischen diesem und der Salzlösung eine leicht in Wasser und Weingeist, kaum in Aether lösliche ölförmige Säure abschied, deren Bariumsalz dem benzoldisulphinsauren Barium, $C_6H_4(SO_2)_2Ba$, entsprach. Die wässerige Lösung derselben verhält sich gegen Lackmuspapier wie eine Lösung der Benzolsulphinsäure, Anfangs röthet sie es, dann bleicht sie es. An der Luft scheint die Disulphinsäure schnell verändert zu werden und dabei Körper zu geben, welche in Wasser und auch in wässerigen Alkalien unlöslich sind. Vf. behält sich ein eingehendes Studium der Säuren vor. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1595.)

E. Grimaux, Ueber den *Terephtalaldehyd.* Vf. hat versucht, den Terephtalaldehyd, welcher dem aromatischen Glykol, $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2,OH\\CH_2OH\end{matrix}$, entspricht, darzustellen, indem er den Dichlorwasserstoffäther desselben oder das Tolylenchlorür, $C_8H_8Cl_2$, der oxydirenden Wirkung von schwacher Salpetersäure oder salpeters. Blei aussetzte. Reines und gut krystallisirtes Tolylenchlorür wurde mit 20 Thln. Wasser und 1 Thl. salpeters. Blei erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten, und darauf das Gemenge destillirt. Man erhielt so einen Körper, den man durch Krystallisation aus Wasser bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur reinigt. Er hat die Formel $C_8H_6O_2$. Er bildet feine, weisse, leichte, bei 114—115° schmelzende Krystallnadeln, ist ziemlich löslich in Aether, sehr löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser und ungefähr in dem 60fachen Gewichte siedenden Wassers löslich. Er verbindet sich mit zweifach-schwefligsaurem Natrium; indess ist das Product zu löslich, um krystallisirt erhalten werden zu können. Cyankalium reagirt lebhaft auf den Terephtalaldehyd. Wenn man die alkoholischen Lösungen dieser beiden Körper mischt, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich braun, setzt dann eine braunrothe Masse ab, welche, auf dem Filter gesammelt, sich in gelbliches Pulver verwandelt, das in Wasser u. Aether unlöslich, etwas löslich in siedendem Alkohol, unlösl. in Alkalien, aber nicht in Carbonaten ist; Schmelzp. 170—174°. Die Verbindung scheint ein Polymeres

des Terephtalaldehyds zu sein. Ferner glaubt Vf. auch den *Aldehyd der Isophtalsäure* dargestellt zu haben. (C. r. **83**. 825.)

A. Rosenstiehl, Ueber die *gleichzeitige Bildung zweier Trioxyanthrachinone* und die *Synthese eines neuen Isomeren des Purpurins*. Bunge und Kuhlmann erwähnen das Vorkommen einer Substanz im Krapp, welche die Thonerdebeizen orangegelb färbt, deren Identität mit dem Rubian von Schunk und der Ruberythrinsäure von Rochleder nicht bewiesen ist und über welche überhaupt nur sehr widersprechende Angaben vorliegen. Bei seiner Untersuchung des käuflichen Purpurins hat Schützenberger ebenfalls eine gelbe Substanz gefunden, welche die Thonerdebeizen färbt. Endlich hat Verf. selbst die Gegenwart eines analogen Körpers unter den Reductionsproducten des Pseudopurpurins nachgewiesen, ohne dessen Zusammensetzung damals genau feststellen zu können (1874. 692). Nachdem er nunmehr einige Gramm dieses Körpers gesammelt hat, war er in den Stand gesetzt, nachzuweisen, dass hier ein Gemenge von Purpuroxanthin und einem neuen Farbstoffe vorliegt, den er analysirt und den Haupteigenschaften nach untersucht hat. Wenn man Pseudopurpurin mit siedendem Wasser behandelt, so verliert es 1 At. Sauerstoff und verwandelt sich in Purpurinhydrat und eine kleine Menge des Körpers, der der Gegenstand vorliegender Untersuchung ist. Derselbe bleibt zum Theil im Wasser gelöst, zum Theil haftet er dem Purpurin an; auch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol genügen nicht zur Vollendung der Trennung. Verf. gelangte auf zwei anderen Wegen zu diesem Ziele. Der erste besteht darin, das Purpurin in alkalischer Lösung durch übermangans. Kali zu zerstören. Die zweite Methode beruht auf der Eigenschaft des Purpurins, sich mit Eisenoxyd zu verbinden, während der gelbe Farbstoff dies nur schwer thut. Zur Reduction des Pseudopurpurins ist Siedetemperatur keineswegs nöthig; man gelangt zu demselben Resultate, wenn man die alkalische Lösung dieses Körpers sich selbst überlässt. Ihre Farbe geht von Rothviolet in Roth über und es bildet sich ein Gemenge von Purpurin und der gelbfärbenden Substanz An der Luft wird das erste fast total zerstört, während die letztere zurückbleibt. Man erhält aber immer eine kleine Ausbeute. Die Reinigung gelingt durch Behandlung der wässrig-alkoholischen Lösung mit Eisenoxyd, welches das Purpurin entfernt, und dann mit Aluminiumhydrat, welches das Purpuroxanthin zurücklässt und sich mit dem gelben Farbstoffe verbindet. Diesen scheidet man dann durch eine Säure ab. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{14}H_8O_5$. Die Verbindung ist also isomer mit dem Purpurin und repräsentirt das fünfte der bis jetzt bekannten Trioxyanthrachinone. Um die Zweideutigkeiten zu vermeiden, die durch Anwendung der Ausdrücke Xantho-, Chryso-, Flavo-Purpurin entstehen, nennt Vf. diese fünfte isomere Verbindung *ε-Purpurin*. Dasselbe bildet ein leichtes orangegelbes Pulver, beginnt bei 180° zu schmelzen und sublimirt bei einer etwas höheren Temperatur unter theilweiser Zerstörung. Es ist löslicher in Wasser als die übrigen Farbstoffe des Krapps, sehr löslich in Alkohol, Essigsäure, Benzol und Chloroform. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit intensiv orangegelber Farbe und wird durch Wasser daraus wieder gefällt. Kaustische Alkalien geben damit Verbindungen, deren wässerige Lösung eine rothe Farbe besitzt, die zwischen der des Purpurins und des Purpuroxanthins in der Mitte steht. Die Kalk- und Barytlacke sind in siedendem Wasser sehr wenig löslich; in heissem Alaunwasser löst sich das ε-Purpurin mit gelber Farbe ohne Fluorescenz und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Es färbt Thonerdebeizen 3 oder 4 Orange nach den chromatischen Tafeln von Chevreul. Sättigung findet nur bei Gegenwart eines Aequivalentes von essigs. Calcium Statt. Die Relationen, welche das ε-Purpurin mit den übrigen Farbstoffen des Krapps verbinden, sind folgende: Wird es in alkalischer Lösung mit Phosphor behandelt, so verliert es 1 At. Sauerstoff u. verwandelt sich in ein Dioxyanthrachinon, welches nicht Alizarin, sondern Purpuroxanthin ist. In siedender alkalischer Lösung verwandelt es sich in Purpurin. Diese bemerkenswerthe Reaction, bei welcher 1 At. Sauerstoff deplacirt wird, ohne das Molekül zu verlassen, wird Vf. noch genauer studiren. Durch Benutzung der schweren Oxydirbarkeit des ε-Purpurins in alkalischer Lösung gelang es, dasselbe durch Behandlung einer kalten Lösung von Purpuroxanthin mit einer wässerigen Lösung von übermangansaurem Kalium darzustellen. Die Reaction scheint glatt von Statten zu gehen und sich zur Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers zu eignen. Das ε-Purpurin kann auf vollständig synthetischem Wege erhalten werden: denn durch die Methode von de Lalande erhält man das Purpurin durch Oxydation des Alizarins. Dasselbe ist der Ausgangspunkt zur Darstellung seines Isomeren. Durch Reduction giebt es Purpuroxanthin und die Oxydation dieses letzteren liefert, wie soeben gezeigt, das ε-Purpurin. Diese Untersuchung zeigt also, dass die complexeste der Farbsubstanzen des Krapps, das Pseudopurpurin, $C_{14}H_4(HO)_4O_2$, das Tetraoxyanthrachinon, leicht (z. B. bei 100° in Gegenwart von Wasser) 1 At. Sauerstoff verliert und die gleichzeitige Entstehung zweier Trioxyanthrachinone $C_{14}H_5(HO)_3,O_2$ veranlasst, von denen das eine die Thonerdebeizen gelb, das andere roth färbt. Durch Reduction in alkalischer Lösung verwandeln sich beide in dasselbe Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_6(HO)_2O_2$, das Purpuroxanthin von Schützenberger. Umgekehrt kann man nach Belieben von letzterem ausgehend sowohl zum roth oder zum orange färbenden Purpurin gelangen, je nachdem man es in der Wärme

oder Kälte oxydirt. Alle hier erwähnten Substanzen sind im Krapp oder in dessen käuflichen Präparaten aufgefunden und als in der Krappwurzel im Zustande von Glykosiden enthalten betrachtet worden. Indessen ist die Zusammensetzung des Krapps nicht so complex. Die grosse Veränderlichkeit des Purpurins genügt, um die Entstehung jener Verbindungen während der Untersuchung selbst zu erklären. (C. r. **83.** 827.)

C. Lombroso theilt mit Bezug auf die Mittheilung Brugnatelli's über ein *Alkaloid im verschimmelten Maismehl* einige Beobachtungen mit, welche sich auf die Umstände, unter denen jenes Zersetzungsproduct entsteht, und auf die physiologischen Wirkungen desselben beziehen. (Gazz. chim. **6.** 407; Ber. Chem. Ges. **9.** 1692.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Rabuteau, Ueber die *medicinischen Wirkungen des Aethylbromürs.* (C r. **83.** 1294.)

Baierlacher, Die *schweflige Säure als Antisepticum im Vergleiche mit der Salicylsäure* etc. Vf. kommt zu folgenden Resultaten: 1. die schweflige Säure wirkt am stärksten auf Hefe ein, ihr zunächst steht Salicylsäure; 2. die schweflige Säure verhütet Schimmelbildung; in dieser Beziehung steht ihr die Carbolsäure am nächsten; 3. Emulsin u. Synaptase zeigen grosse Widerstandsfähigkeit gegen antiseptische Mittel, doch lässt sich ihre Wirkung durch schweflige Säure verzögern, unter gewissen Verhältnissen — bei grossen Mengen schwefliger Säure und kleinen Mengen Ferment — ganz aufheben; 4. der Fäulnissprocess wird durch schweflige Säure verzögert. Vf. empfiehlt das Verbrennen von Schwefel zur Desinfection der Luft in geschlossenen Räumen und die locale Anwendung gelöster schwefliger Säure bei Diphtheritis etc. (Bair. ärztl. Intell.-Bl. 1876; Med. C.-Bl. **14.** 908.)

Th. Husemann, Ueber die *Verbreitung der Herzgifte im Pflanzenreiche.* (Arch. Pharm. [3] **9.** 385.)

P. Jaillard, Ueber eine *neue Verfälschung des schwefels. Chinins.* Schwefels. Chinin, von dem Hause Armet de Lisle et Co. bezogen, erwies sich bis zu 70 p. c. mit salpetersaurem Kali verfälscht. (Journ. Pharm Chim. [4] **24.** 393.)

J. Jobst, Ueber *Cotorinden* und deren krystallisirbare Bestandtheile. In einer anderen Partie Cotorinde konnte Vf. das von ihm früher (1876. 167) dargestellte *Cotoin* nicht auffinden, sondern er erhielt dafür einen anderen ähnlichen in gelben Blättern krystallisirenden Körper, welcher sich mehrfach von jenem unterschied. Zunächst fehlt ihm der beissende Geschmack des Cotoins, ferner ist er in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak u. Kalilauge bedeutend schwieriger löslich. Conc. Salpetersäure giebt damit nicht die für das Cotoin charakteristische rothe Färbung, sondern nur eine gelbe Lösung; Bleiessig erleidet keine Fällung. Vf. nennt den neuen Körper *Paracotoin.* Bezüglich der physiologischen Wirkung ist es dem Cotoin ähnlich. Beide wirken antidiarrhoisch, das Paracotoin nur schwächer als das Cotoin. **Burkart,** welcher hierüber Versuche anstellte, gab das Paracotoin entweder in Pulverform à 0,1 mit 0,2 Saccharum album (dreistündl. 1 Pulver zu nehmen) oder in Emulsion (0,5 Grm.). Wegen der Schwerlöslichkeit verdient die Anwendung der Pulverform in angegebener Dosis den Vorzug. Es scheint nun bei den zwei Cotorinden ein Verhältniss wie bei der Cinchona-Pflanze obzuwalten, wo innerhalb enger Grenzen Rinden gefunden werden, die entweder vorzugsweise Chinin oder Cinchonidin oder Cinchonin in überwiegenden Mengen enthalten. Ob auch die chemische Zusammensetzung des Paracotoins derjenigen des Cotoins nahekommt, darüber wird eine genauere chemische Untersuchung entscheiden. (Ber. Chem. Ges. **9** 1633.)

7. Analytische Chemie.

C. Voit, Ueber die *Aichung der Gasuhren bei ihrer Verwendung zu chemischen Arbeiten.* (Ztschr. für Biol. **11.** 562; Ztschr. anal. Chem. **15.** 469.)

R. Deetz, Ein *Apparat zur mechanischen Bodenanalyse.* Dieser Apparat besteht aus einem 1 Mtr. hohen Glascylinder, welchen man mit Wasser füllt und darin den zu untersuchenden Boden herabfallen lässt. Am unteren Ende desselben sind übereinander drei Klappen angebracht, welche zum Auffangen der sich absetzenden Bodentheile dienen. Sie können vertical (geöffnet) und horizontal (geschlossen) gestellt werden. Man schliesst sie einzelnen nach Ablauf bestimmter empirisch festzustellender Fallzeiten. (Ztschr. anal. Chem. **15.** 428.)

Al. Mitscherlich, *Elementaranalyse mittels Quecksilberoxydes.* Abdruck der von uns bereits früher (1875. 600) citirten Brochure. (Ztschr. anal. Chem. **15.** 371.)

C. Voit, Ueber das *Trocknen der Luft durch Phosphorsäureanhydrid.* Dibbits hat vor Kurzem (1876. 743) die Frage gestellt, ob das Phosphorsäureanhydrid die Luft absolut trocknet, und durch seine Versuche dieselbe in positivem Sinne entschieden. Vf. weist darauf hin, dass er in Gemeinschaft mit seinem Bruder Ernst und mit J. Forster in der Untersuchung üb die Bestimmung des Wassers mittels des Pettenkofer'schen Respirationsapparates (Ztschr. f. Biol. **11.** 161) diese Frage auf die von Dibbits vorgeschlagene Weise für conc.

Schwefelsäure bereits beantwortet hat, wobei sich ergab, dass aus 1 Lit. Luft, welche 0,40317 Grm. Wasserdampf aufgenommen hatte, nur 0,21 Mgrm. Wasser nicht absorbirt wurden. (Ztschr. anal. Chem. 15. 432.)

R. Maly und **Fr. Hinteregger**, Eine *Methode zur alkalimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure und der alkalischen Phosphate.* Diese Methode ist namentlich anwendbar bei freier Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalien. Vor einiger Zeit hat Maly (1876. 245) über die nach seinen Ideen von Posch ausgeführten Versuche referirt über die Aenderung des Verhältnisses von Säure und Base in Lösungsgemischen durch Diffusion. Das Ziel, welches Vf. dabei vor Augen hatte, war der experimentelle Nachweis der Möglichkeit der Secernirung einer sauren Flüssigkeit, speciell des sauren Harns aus alkalischem Blute. Diese Versuche waren angestellt worden mit Lösungsgemengen von Mono und Dinatriumphosphat; da man aber die Acidität der Phosphorsäure nicht titriren konnte, so musste der Natrongehalt gewichtsanalytisch bestimmt werden. Da die Absicht war, diese Versuche gelegentlich weiter zu führen, so war ein einfcheres Verfahren wünschenswerth, um auch die Acidität der Phosphorsäure zu titriren. Ohne Zweifel wird es auch in anderen Fällen brauchbar sein.

Das Princip der acidimetrischen Bestimmung ist nun Folgendes: Es muss die Phosphorsäure aus der Lösung weggeschafft werden, d. h. sie muss in eine unlösliche, sich an der Reaction nicht mehr betheiligende Verbindung übergeführt werden. Eine solche Verbindung ist z. B. nicht der $^2/_3$ phosphors. Baryt, $BaHPO_4$, oder die analoge Kalkverbindung, denn diese nehmen, wie wir gesehen, mehr od. weniger leicht noch Base auf. Wohl aber ist eine solche Verbindung der dreibasische phosphorsaure Baryt. Um ihn sofort zu erzeugen, muss soviel resp. mehr Natronlauge zugesetzt werden, als nöthig ist, um Na_3PO_4 zu bilden. Dieses Salz setzt nun durch Hinzufügung von $BaCl_2$ in $Ba_3(PO_4)_2$, das so gut wie unlöslich ist, um, und titrirt nun mit Säure das überschüssige Alkali zurück. Die Ausführung gestaltet sich demnach so einfach als möglich; man misst die zu analysirende (nicht zu concentrirte) Phosphatlösung in einen Kolben, lässt eine abgemessene Menge $^1/_2$ od. $^1/_4$ Normal-Natronlauge zufliessen, färbt mit dem Indicator, fügt eine beliebige Menge $BaCl_2$ hinzu, erhitzt und titrirt nun mit der Säure ($^1/_4$ oder $^1/_2$ Normal-Salzsäure) wie gewöhnlich zurück. Die Flüssigkeit muss heiss gehalten werden, namentlich zuletzt. Der in der Flüssigkeit schwimmende phosphorsaure Baryt stört die Titrirung nicht, wirkt etwa wie ein unter das Kölbchen gelegtes, weisses Papier und lässt die Farbe deutlich erkennen. Die Vff. haben nicht Lackmus, sondern immer das viel empfindlichere Corallin benützt. Davon genügt bei mässig concentrirter Lösung ein einziger Tropfen, um die ganze alkalische Flüssigkeit sammt der Fällung stark rosenroth zu färben. Anfänglich kann man die Säure im Strahle zufliessen lassen; ist der Neutralisationspunkt nahe, so wird die Masse weiss wie Milch, da eine kleine Menge Corallin, die in alkalischer Lösung noch stark roth ist, am Neutralpunkte kaum mehr gefärbt ist, namentlich aber durch den phosphorsauren Baryt verdeckt wird. Man kocht nun im Kölbchen, das nicht zu klein sein darf, auf, wobei gewöhnlich noch einmal eine Rosafarbe auftritt, die man wieder durch ein paar Tropfen Säure verschwinden macht und allenfalls dieses wiederholt. Man kann deshalb auch bei der ersten Titrirung nicht leicht zuviel Säure erhalten. Die Neutralisation ist eingetreten, wenn bei einigen Minuten langem Kochen die Mischung milchweiss erscheint, höchstens mit einem Stich ins Gelbliche und alles Rosenroth verschwunden ist. Man hat nun nur die verbrauchte Säuremenge von der anfänglich zugesetzten Alkalimenge abzuziehen und die resultirenden C.-C. Natronlauge repräsentiren die Menge Alkali, welche der Phosphorsäure oder dem Phosphate noch fehlten zur Bildung von Na_3PO_4. War die titrirte Substanz gewöhnliches phosphorsaures Natrium, so hat man die paradoxe Reaction gemacht, eine alkalische Substanz wieder mit einem Alkali zu titriren. Die erhaltenen Resultate sind recht befriedigend, jedoch freilich kaum so genau, als es sonst das Corallin bei gelösten Säuren und Alkalien zulässt. Immerhin aber haben Vff. für gut befunden, auf $^1/_4$ Normal-Lösungen zurück zu gehen und die in der Originalabhandlung gegebenen Belege begründen die Verlässlichkeit. Die Zahlen geben auch zugleich Anhalt dafür, dass die Sättigungscapacität der Phosphorsäure durch scharf den Aequivalenten folgende Mengen ausgedrückt wird und nicht durch Bruchtheile von Aequivalenten, wie Berthelot u. Louguinine angeben. Titrirt man freie Phosphorsäure in der beschriebenen Weise, so braucht man genau 3 Aeq. Natron auf H_3PO_4. Titrirt man gewöhnliches Natriumphosphat, so braucht man noch 1 Aeq. Natron; oder 358 Thle. $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ brauchen 1 Lit. Normalnatron. Titrirt man Mononatriumphosphat, so braucht man zweimal soviel Natron als schon darin enthalten ist. (Ztschr.anal. Chem. 15. 417.)

F. Jean, *Maassanalytische Bestimmung der alkalischen Sulphate.* Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure, verbunden mit Kali und Natron, kann leicht und rasch durch ein einfaches alkalimetrisches Titrirverfahren ausgeführt werden. Die wässerige Lösung der Substanz, mit welcher man die mit den fixen Alkalien verbundene Schwefelsäure bestimmen will, wird mit einem geringen Ueberschusse von Barytwasser und dann mit kohlensaurem Wasser versetzt. Der Ueberschuss des Baryts schlägt sich als Carbonat nieder; da

aber die Kohlensäure etwas von dem kohlensauren Baryt lösen könnte, so trennt man die Flüssigkeit durch Decantation von dem Niederschlage, welcher sich rasch absetzt, erhitzt jene zum Sieden und filtrirt das Ganze. Da der kohlensaure Baryt die feinen Partikelchen des Sulphates einhüllt, so geht die Filtration sehr rasch und leicht von Statten. Der gemischte Niederschlag wird hierauf mit siedendem Wasser gewaschen, bis die Waschwässer nicht mehr alkalisch reagiren. Das Filtrat wird mit Lackmus gefärbt, zum Sieden erhitzt und mit Schwefelsäure titrirt. Die zur Sättigung der durch das Barytwasser freigemachten Alkalien nöthige Schwefelsäure ist genau gleich derjenigen, welche mit diesen Alkalien zuvor verbunden war. Die volumetrische Bestimmung der Alkalien ist hiernach ebenso leicht und rasch auszuführen, wie die alkalimetrische Bestimmung des kohlensauren Natrons. (C. r. **83.** 973.)

W. Ebstein und **J. Müller**, Ueber die *Reaction des Brenzkatechins mit Eisenchlorid.* (Ztschr. anal. Chem. **15.** 465; C.-Bl. 1876. 358.)

8. Technische Chemie.

O. Krug, *Zink als Mittel gegen Kesselsteinbildung.* Da die Anwendung des Zinks als Mittel gegen Kesselsteinbildung noch sehr jungen Datums ist, so kann es nicht Wunder nehmen, wenn über die damit zu erzielenden Erfolge sich die Ansichten noch nicht geklärt haben. Vf. berichtet über einen Versuch, welcher beweist, dass die Qualität des Wassers bei Anwendung des Zinks von gar keinem Einflusse ist, und dass bei seiner Anwendung nur die Schwierigkeit bleibt, die richtige Form des Gebrauchs zu finden, um darin das sicherste und billigste Mittel gegen Kesselstein zu hapen. Das Resultat des (im Originale näher beschriebenen) Versuchs war, dass die eingeführten Zinkstäbe ihre Form so verändert hatten, um sich der Kesselwandung anzupassen. Ferner hatten sie ihre metallische Natur vollständig eingebüsst und sich in eine sehr lockere thonähnliche Masse verwandelt. Im Uebrigen hatte sich kein Kesselstein angesetzt, sondern nur reichlicher Schlamm angesammelt. Das Hauptproduct von der Umwandlung des Zinks war Zinkoxyd. Die Wirkung erklärt sich jedenfalls in folgender Weise. Das Eisen der Kesselwandung bildet mit den Zinkstäben ein galvanisches Element, durch welches das Speisewasser zersetzt wird. An der ganzen Kesselwandung, soweit sie von Wasser berührt wird, scheidet sich während des ganzen Vorganges Wasserstoff ab, während der Sauerstoff sich am Zinke abscheidet, dasselbe gleichzeitig oxydirend. Die dauernde Gasbläschenabscheidung an der Kesselwandung verhindert das Anhaften des Kesselsteins; derselbe kann sich nur als Schlamm abscheiden. Die Zusammensetzung des Wassers ist hiernach für den Process an sich gleichgültig. Die Zersetzung des Wassers und damit die Verhinderung der Kesselsteinbildung wird bei jeder Zusammensetzung des Wassers erfolgen. Der Einfluss, welchen die Verunreinigungen des Speisewassers auf dessen Leitungsfähigkeit ausüben könnten, dürfte als verschwindend zu betrachten sein. Das Eisen kann bei diesem Processe äusserlich nicht angegriffen werden, im Gegentheile wird vorhandenes Eisenoxydhydrat reducirt. Ob die dauernde elektrische Spannung auf die Structurverhältnisse des Eisenbleches von Einfluss sein kann, das zu beurtheilen, fehlt bis jetzt jeder Anhalt. (Ztschr. f. Paraff.- etc. Ind.; Pol. Notizbl. **32.** 1.)

Rautert bemerkt in einem Vortrage, den er über *denselben Gegenstand* im Frankfurter Ingenieurvereine gehalten hat, dass nach Erfahrungen in einigen Mainzer Fabriken das Zink in manchen Fällen die Bildung des Kesselsteines verhinderte und dabei selbst zerstört wurde, in anderen Fällen dagegen wenig oder gar nicht angegriffen wurde. Durch Vergleiche der von ihm vorgenommenen Analysen der verschiedenen Speisewasser mit den erzielten Resultaten glaubt Verf. (im vollen Gegensatze zu der vorstehenden Ansicht von O. Krug, welcher die Zusammensetzung des Wassers als gleichgültig für den Process betrachtet) gefunden zu haben, dass das Zink die Kesselsteinbildung verhindert, wenn das Wasser hauptsächlich Gyps enthält, dass es aber auf kohlensauren Kalk einen Einfluss nicht ausübt. Die Angabe des nöthigen Quantums Zink nach der Heizfläche des Kessels sei eine irrige, dieselbe sei vielmehr nur nach vorgenommener Analyse des Wassers und im Verhältnisse zu seinem Gypsgehalte zu machen. (Pol. Notizbl. **32.** 4.)

Bourée, Ueber die *Darstellung von Hartglas.* (D. Ind.-Ztg. 1876. 452.)

Wedding, Ueber das *Eisenhüttenwesen der Vereinigten Staaten von Nordamerika.* Mit einer Uebersichtskarte der Steinkohlen- u. Eisenerzvorkommnisse daselbst. I. Orographische und geognostische Beschaffenheit. II. Die Eisenerze der östlichen Zone. (Ztschr. für B.-, Hütten- u. Sal.-Wesen **24.** 328.)

A. Bertrand, *Galvanischer Ueberzug aus Wismuth und Antimon.* Ein solcher lässt sich leicht unter Anwendung von einem Bunsen'schen Elemente herstellen, wenn man als Bad die in schwach mit Chlorwasserstoff angesäuertem Wasser ohne Zersetzung löslichen Doppelsalze benutzt, welche Chlorwismuth und Chlorantimon mit Chlorammonium bilden. Das Bad muss bei gewöhnlicher Temperatur, nicht erwärmt, benutzt werden. (Journ. Pharm. Chim. **22.** 103; C. r. **83.** 854.)

Lamy, Bericht über die *Destillations- und Raffinationsapparate* von D. Savalle fils et Comp. (Bull. Soc. d'Enc. [3] **3**. 657.)

H. Wartensleben, Praktischer Lehrgang der *Türkischroth-Garn-Färberei*. (Muster-Ztg. **26**. 1 fg.)

E. Chatel, Ueber die *Violetfärberei geölter Baumwolle mit künstlichem Alizarin*. (Must.-Ztg. **25**. 361. 370.)

N. Teclu, *Stromregulator für Leuchtgas*. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 53.)

Miquel, Ueber die Natur der *rothen Flecke, welche durch Sulphocyansäure auf gewissen organischen Stoffen*, wie Papier etc., hervorgebracht werden. Diese Flecke rühren nicht, wie man anzunehmen pflegt, von der Gegenwart eines Eisenoxydsalzes her, sondern gehören einer Verbindung der Sulphocyansäure mit der organischen Substanz, welche mit der Jodstärke zu vergleichen ist. (Bull. Soc. Chim.-Par. [N. S.]. **26**. 482.)

T. Sarrazin, Ueber *nachtheilige Folgen durch Schwefelkiesrückstände als Wegeaufschüttungmaterial*. In Hannover, wo Schwefelkiesrückstände zu genanntem Zwecke benutzt wurden, hat sich herausgestellt, dass der Zinkgehalt dieser Rückstände nachtheilig auf Brunnenwässer wirkt, indem diese durch das von Wegen ablaufende und dadurch zinkhaltig gewordene Regenwasser verdorben werden. (Arch. Pharm. [3] **9**. 418.)

E. Bouilhon, *Nachweis kleiner Mengen Fuchsin im Weine*. Die üblichen Verfahren (Kochen mit Kali etc.) der Fuchsinbestimmung bieten, wenn nur Spuren von Fuchsin anwesend sind, erhebliche Schwierigkeiten dar. Verf. hat dieselben vermieden, indem er zur Zersetzung des Rosanilins nicht Kali, sondern Barythydrat anwendet. 500 C.-C. Wein werden in einer Schale bis auf etwa 125 C. C. eingedampft, dann entfernt man die Schale vom Feuer, setzt 20 Grm. krystallisirtes Barythydrat zu, schüttelt, um die Reaction zu beschleunigen, lässt erkalten, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit etwas Wasser, so dass das Filtrat gerade 125 C.-C. beträgt. Man muss sich durch Zusatz einiger Barytkrystalle zum Filtrate überzeugen, ob die Fällung der Farbstoffe vollständig war, im anderen Falle aber die Operation mit Baryt wiederholen. Das Filtrat bringt man hierauf mit 50—60 C.-C. Aether in einen Kolben von 250 C.-C., schüttelt heftig, lässt die Flüssigkeit sich scheiden und trennt die ätherische Lösung in bekannter Weise, bringt sie in eine Porcellanschale, setzt einen Tropfen Essigsäure und 3—4 Tropfen destillirtes Wasser zu, mischt und taucht ein Flöckchen feiner weisser Seidenfäden ein. Wenn die Fuchsinmenge im Weine nicht allzugering war, sieht man sogleich auf Zusatz der Essigsäure die Rosafärbung des Fuchsins auftreten. Geschieht dies nicht, so lässt man den Aether vollständig verdunsten und erwärmt die zurückbleibende geringe Wassermenge vorsichtig, wodurch man die Fixation auf der Seidenfaser erleichtert. Nach dem Verf. kann man nach dieser Methode noch ein Hundertmilliontel Fuchsin im Weine nachweisen. (C. r. **83**. 858.)

Ueber einige Derivate des Dialdols,

von

A. Wurtz.

In einer früheren Mittheilung über den Aldol erwähnt Vf. einen krystallisirten Körper, welcher sich mitunter aus dem rohen im Vacuum nicht destillirten Aldol abscheidet. Die Analysen, welche von diesem Körper gemacht wurden, haben gezeigt, dass er in Folge einer partiellen Dehydratation des Aldols entsteht und dass seine Zusammensetzung der Formel $C_8H_{14}O_3$ entspricht. Es wurde ferner erkannt, dass der Körper bei der Darstellung des Aldols selbst entsteht und um so reichlicher, je länger die Berührung der verdünnten Salzsäure mit dem Aldehyd andauert u. je dunkler in Folge dessen die Farbe der Flüssigkeit wird. Wenn diese Lösung mit Wasser verdünnt und durch kohlensaures Natron neutralisirt wird, so sondert sich zuerst ein schwarzes Oel ab, aus welchem sich mitunter nach längerer Ruhe Krystalle ausscheiden. Nach der Trennung dieses Oeles setzt sich eine halbfeste bräunlichgelbe warzenförmige Masse ab. Die vollständig neutralisirte Flüssigkeit endlich liefert nach Verlauf eines Tages noch eine geringe Menge von diesem Körper. Man sammelt ihn auf einem Filter, presst zwischen Fliesspapier ab oder saugt in einem Trichter mittels der Wasserluftpumpe ab. Bei dieser Behandlung werden die anhaftenden öligen Partien beseitigt u. hiernach kocht man den festen Körper mit Wasser.

Er schmilzt darin und bildet grosse ölige Tropfen, welche sich allmälig in dem siedenden Wasser auflösen. Es ist nöthig, das Sieden einige Zeit lang unter häufigem Umschütteln fortzusetzen und eine hinreichend grosse Menge Wasser anzuwenden, um Alles vollständig in Lösung zu bringen.

Die Flüssigkeit wird dann durch ein befeuchtetes Filter filtrirt und sich selbst überlassen. Es scheiden sich während dessen Krystalle aus, welche man sammelt u. durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinigt. Die Analyse derselben ergab dieselbe Zusammensetzung wie die der früher beschriebenen, die sich aus dem rohen Aldol abgesetzt haben. Der Körper ist also identisch mit dem letzteren und entsteht durch Deshydratation von 2 Mol. Aldol: $2\,C_4H_8O_2 = C_8H_{14}O_3 + H_2O$. Man kann ihn durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Aldol entstanden denken; Vf. nennt ihn *Dialdan*.

Das Dialdan ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich. Die bei Siedehitze gesättigte Lösung scheidet Krystalle ab, doch nur sehr langsam, und die Flüssigkeit bleibt lange Zeit hindurch übersättigt. Eine solche Lösung, welche 14 Tage lang mit den abgeschiedenen Krystallen bei einer Temperatur von 15° in Berührung geblieben war, enthielt immer noch 4 p. c.* Dialdan, welche sich erst nach Abdampfen im Vacuum in Krystallform absetzten. Der neue Körper ist sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und scheidet sich daraus beim Abkühlen krystallinisch ab; in Aether ist er weniger löslich: 100 Thle. lösen nur 0,87 Thle. bei 22° auf.

Der Körper schmilzt bei 139—140°, wenn man ihn längere Zeit bei dieser Temperatur erhält. Es müssen besondere Vorsichtsmaassregeln angewendet werden, um den Schmelzpunkt genau zu bestimmen. Der Körper war 4 Mal durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Wenn das so erhaltene Product, in einer Capillarröhre eingeschmolzen, rasch im Paraffinbade erhitzt wird, so schmilzt es erst bei 147 bis 148°; wird es längere Zeit auf 140° erhalten, so schmilzt es gleichfalls. Hierauf wurden die Krystalle drei Mal mit Aether erschöpft und dadurch ein schneeweisses Pulver erhalten, welches genau bei 139° schmolz.

Der Dialdan kann mit Wasser im Vacuum destillirt werden. Die condensirte Flüssigkeit ist farblos und wird durch Abkühlen sehr dick ohne zu krystallisiren. Längere Zeit auf 100° erhalten, geht sie in eine krystallinische Masse über. Mit Natriumamalgam fixirt der Dialdan Wasserstoff, ohne harzige Producte zu geben. Man muss dabei auf 0° abkühlen und die Flüssigkeit durch allmäligen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure schwach sauer erhalten. Die Lösung giebt, wenn man sie nach der Neutralisation im Wasserbade zur Trockne dampft und mit Alkohol schüttelt, an diesen eine sehr klebrige, fast geruchlose, schwach bitter schmeckende Masse ab, welche in Wasser und Alkohol löslich ist und zwischen 185 und 195° bei 30 Mmtr. Druck destillirt.

Der Dialdan wirkt auf Silbersalze kräftig reducirend ein. In wässeriger Lösung im Wasserbade mit Silberoxyd erhitzt, oxydirt er sich auf Kosten des letzteren und giebt ein krystallinisches Silbersalz. Gleichzeitig entwickeln sich stark riechende, an Akrolein erinnernde Dämpfe.

Die Lösung des Dialdans wird in der Kälte durch übermangansaures Kali oxydirt. Wenn man keinen zu grossen Ueberschuss des letzteren anwendet, wird die Lösung kaum alkalisch und man erhält nach Filtration und Abdampfen des Filtrates eine vollkommen farblose Lösung. Wird diese concentrirt und mehrmals mit Aether geschüttelt, so nimmt letzterer eine geringe Menge unveränderten Dialdans auf und hinterlässt nach dem Abdampfen reichliche Quantitäten eines in Alkohol löslichen

---

* Diese Lösung war noch übersättigt, denn 100 Grm. Wasser, welche 14 Tage lang mit überschüssigem krystallisirten Dialdan in Berührung geblieben waren, hatten bei 12° nur 0,692 Grm. gelöst.

Kaliumsalzes, welches dieselbe Säure als das oben erwähnte Silbersalz enthält. Diese Säure entsteht durch Addition von 1 Atom Sauerstoff zu dem Dialdan: $C_8H_{14}O_3 + O = C_8H_{14}O_4$. Vf. nennt sie *Dialdansäure*. Dieselbe ist isomer mit der Korksäure. Sie unterscheidet sich von dieser in allen Eigenschaften und besonders dadurch, dass sie einbasisch ist. Man kann sie aus dem Kalium- oder Silbersalze darstellen. Die Lösung des Kaliumsalzes wird mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether geschüttelt, worauf man durch Abdampfen des Aethers die freie Säure in krystallinischer Form erhält. Um sie aus dem Silbersalze abzuscheiden, filtrirt man die Flüssigkeit und dampft die filtrirte Lösung im Wasserbade ein; hierbei tritt eine partielle Reduction ein unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, welchen man durch absoluten Alkohol erschöpft.

Dieser zieht eine beträchtliche Menge des neutralen nicht angegriffenen Productes aus, welches nach dem Abdampfen des Alkohols als eine schwarze syrupartige Masse zurückbleibt. Vf. hat es nicht näher untersucht. Das in absolutem Alkohol fast unlösliche Silbersalz wird in siedendem Wasser gelöst, worauf es sich beim Abkühlen in Form krystallinischer Schüppchen wieder abscheidet. Die Lösung dieser Krystalle durch Schwefelwasserstoff zersetzt giebt ein Filtrat, welches nach dem Abdampfen die krystallinische Dialdansäure zurücklässt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren lässt sich die letztere in grossen schönen glänzenden, vollkommen farblosen Krystallen erhalten, welche dem klinorrhombischen Systeme angehören. Sie schmelzen bei 80°. Die Säure destillirt im Vacuum unzersetzt. Bei einem Drucke von 20 Mmtr. geht sie bei 198° über; sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, auch in Aether; die wässerige Lösung ist stark sauer und neutralisirt die Basen vollkommen.

Das *Kaliumsalz*, $C_8H_{13}O_4.K$, wurde durch Sättigung der Säure mittels reinen kohlensauren Kaliums gewonnen. Beim Abdampfen dieser Lösung erhält man das Salz als eine krystallinische Masse. Es ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Abkühlen in durchscheinenden Krystallen ab, welche an der Luft opak werden und in feuchter Luft bald zerfliessen. Die wässerige conc. Lösung dieses Salzes mit einer conc. Lösung von Silbernitrat gemischt giebt ein krystallinisches Magma, in welchem das Silbersalz enthalten ist.

Das *Natriumsalz*, $C_8H_{13}O_4.Na$, ist in Wasser und Alkohol löslich; aus letzterer Lösung scheidet es sich in durchscheinenden Blättchen ab.

Das *Bariumsalz* trocknet beim Abdampfen zu einer harten Masse ein, löst sich in Alkohol, kann aber beim Abdampfen der Lösung nicht krystallinisch erhalten werden; durch Aether wird es daraus als Pulver gefällt.

Das *Calciumsalz*, $(C_8H_{13}O_4)_2Ca$, ist sehr leicht löslich in Wasser und scheidet sich daraus als eine verworren krystallinische Masse ab. In siedendem Alkohol löst es sich gleichfalls und giebt beim Abdampfen der Lösung Krystalle, welche unter dem Mikroskope wie kleine Nadeln erscheinen und Krystallwasser enthalten.

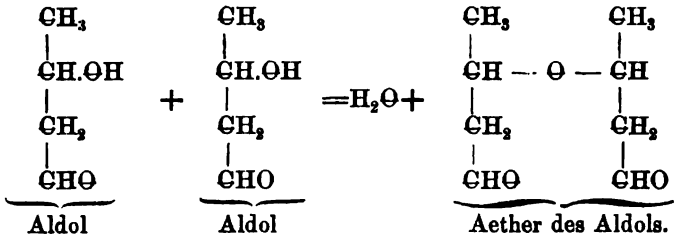
Die Lösung des *Zinksalzes* hinterliess beim Abdampfen eine syrupartige Masse, welche an der Luft allmälig zu einem weissen festen Rückstande eintrocknete. Es löst sich in Alkohol und diese Lösung giebt beim Abdampfen einen durchscheinenden Firniss, welcher allmälig weiss und opak wird.

Das *Bleisalz* ist löslich, die wässerigen und alkoholischen Lösungen der alkalischen Dialdanate können mit essigsaurem Blei gemischt werden, ohne einen Niederschlag zu geben.

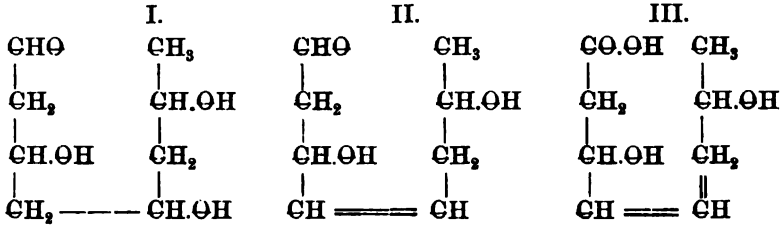
Das *Silbersalz* ist eine wohl charakterisirte Verbindung von oben angegebener Zusammensetzung.

Die reducirenden Wirkungen des Dialdans zeigen, dass der Körper sich wie ein Aldehyd verhält; die einbasische Natur der Dialdansäure beweist, dass diese nur ein Carboxyl, $COOH$, einschliesst und dass in Folge dessen der Aldehyd selbst, d. h. das

Dialdan, ebenfalls nur eine Aldehydgruppe, CHO, enthält. Der Aldehyd ist daher nicht, wie oben angegeben, durch einfachen Austritt eines Wassermoleküles aus 2 Molekülen Aldol entstanden, während das zurückbleibende Sauerstoffatom dann die beiden Moleküle vereinigte, etwa nach der Formel



Ein solcher Aether des Aldols müsste bei der Oxydation entweder Oxybuttersäure oder eine zweibasische Säure, $C_8H_{14}O_5$, entstanden durch Oxydation der beiden Gruppen CHO, geben. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Dialdansäure beweisen dagegen, dass der Dialdan, welcher durch Verbindung zweier Molek. Aldol entsteht, nur eine Gruppe CHO enthält; die andere ist daher umgewandelt worden, und die einfachste Annahme dürfte die sein, dass bei der Reaction die Gruppe CHO des einen Aldehydmoleküles auf die Gruppe CH_3 des anderen einwirkt, um zunächst Dialdol I zu geben, welcher dann unter Wasserabgabe zu



Dialdan II wird. Für die Dialdansäure hat man die Formel III. (C. r. 83. 1259.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Erkennung mit Fuchsin gefärbter Weine, von C. Mach. Handelt es sich darum, eine grosse Anzahl Weinproben, z. B. sämmtliche Fässer eines Kellers bezüglich des Gehaltes an Fuchsin zu prüfen, so ist hierzu eine vom Verf. vorgeschlagene Methode ganz vortrefflich. Man nimmt einfach ein Stück Kreide mit und giebt darauf einen Tropfen des zu untersuchenden Weines. Anfangs ist dieser Tropfen sowohl bei natürlichen als mit Fuchsin gefärbten Weinen roth, während aber bei natürlichem Rothweine die Farbe des Fleckes auf der Kreide allmälig violet wird, bleibt die rothe Farbe des Tupfens in letzterem Falle natürlich völlig unverändert. Diese Reaction ist auch dann noch deutlich, wenn die rothe Farbe des Weines auch nur zum Theil vom Fuchsin herrührt. Natürlich bleibt dies immer nur eine oberflächliche Probe, nur dazu dienend, Anhaltspunkte zu gewinnen. Hat man durch diese Probe Verdacht geschöpft, so wird der betreffende Wein einmal mit Ammoniak oder Kalilauge behandelt, wobei ungefärbter Wein schmutziggrün, mit Fuchsin gefärbter jedoch farblos wird. Bei Behandlung mit Zink und Salzsäure oder mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff oder sonst reducirenden Mitteln wird ebenfalls der künstlich mit Anilinfarben gefärbte Wein farblos, Naturweine aber roth gefärbt. Gerbsäure fällt ferner den Farbstoff des Fuchsins, nicht den gewöhnlichen Weinfarbstoff. Im Falle, als ein Wein nur zum Theile seine Farbe dem Fuchsin verdankt, kann man dieses durch Bleizucker, welcher blos den natürlichen Weinfarbstoff fällt, trennen, und in dem in diesem Falle roth gebliebenen Filtrate nach Entfernung des Bleies mittels Schwefelsäure die Reaction des Fuchsins deutlich erhalten. Wäre der Fuchsingehalt im Weine unwahrscheinlicher Weise ein so geringer, dass bei Zusatz von Bleiessig auch der

Anilinfarbstoff vollkommen mitgerissen würde, so lässt er sich durch Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol in Lösung bringen, während der eigentliche Niederschlag des Weinfarbstoffes durch Bleiessig in Alkohol unlöslich ist. (Polyt. Notizbl. 31. 314.)

Die Bleiverstärkung, eine neue Verstärkungsmethode, von J. M. Eder u. V. Tóth. (Forts. u. Schluss aus vor. Nr.) — Mit ihrer Verstärkungsmethode vermögen die Vff. noch dichtere Bilder als mit Uran oder Quecksilber und absolut beständige zu erhalten. Im Folgenden beschreiben sie diese neue Methode, die sie die Bleiverstärkung nennen.

Das zur völligen Klarhaltung der Lichter etwas unterexponirte und fixirte Negativ wird zuerst mit gewöhnlichem, dann mit destillirtem Wasser sehr gut abgespült und in eine filtrirte Lösung von 4 Thln. salpetersaurem Blei, 6 Thln. rothem Blutlaugensalze in 100 Thln. destillirtem Wasser gelegt und darinnen liegen gelassen, bis die Schwärzen undurchsichtig geworden.* Nimmt man die Bleiverstärkung unmittelbar nach dem Fixiren vor, ohne das Negativ trocken werden zu lassen, so ist die Verstärkung in einigen Minuten vollendet. Ein trocken gewordenes Negativ, auch wenn es vor dem Baden mit destillirtem Wasser übergossen wurde, muss viel länger baden, und der Process ist oft erst nach 6—8 Stunden vollendet.** Es ist daher empfehlenswerth, die Verstärkung möglichst bald nach dem Fixiren vorzunehmen und ist schon ein Mal das Negativ trocken geworden, so weiche man es zuvor durch ein längeres Liegenlassen in destillirtem Wasser auf. Man lasse sich durch die Länge der Zeit nicht abschrecken, denn es werden sehr schwache Negative, die man sonst wohl verloren geben würde, in den Schwärzen ganz undurchsichtig und der Erfolg wird den Zeitaufwand lohnen.

Durch die Einwirkung des Bleibades lagert sich an den Silberpartien des Bildes ein blassgelblich weisser Niederschlag ab, der das ganze Bild weiss erscheinen macht und ausserordentliche Dichte besitzt. Es ist nothwendig, das Negativ so lange im Bleibade zu lassen, bis es ungefähr jene Dichte angenommen hat, die man als Endziel anstrebt, denn die nachfolgende Behandlung mit Schwefelammonium hat den Hauptzweck, das Bild beständig zu machen, weniger die Dichte zu vermehren.

Der Vorgang ist analog der Uranverstärkung: Das Silber wirkt reducirend ein, wodurch das rothe Blutlaugensalz in gelbes übergeht, welches dann mit dem Bleisalze eine unlösliche Verbindung (Ferrocyanblei) giebt.

Es handelt sich jetzt darum, die mit der Zeit veränderliche Bleiverbindung in eine beständige und vielleicht besser deckende Verbindung umzuwandeln; man erreicht dies durch Einwirkung von Schwefelammonium. Nachdem das Negativ aus dem Bleibade genommen und mit destillirtem Wasser*** sehr gut gewaschen† wurde, übergiesst man es mit Schwefelammonium, welches mit 1 bis 5 Thln. Wasser verdünnt wurde††. Fast momentan schwärzt sich das Bild; ist die Schwärzung auch bis zur Rückseite durchgedrungen, so spült man das Schwefelammonium mit gewöhnlichem Wasser gut ab. Man erhält so bei der grössten Klarheit der Lichter intensive, undurchsichtige Schwärzen.

Die Verstärkung mit Jod und nachherige Behandlung mit Schwefelammonium ist jetzt bei Photolithographen sehr allgemein angewendet. Es ist ein einfacher und überzeugender Versuch, die grosse Ueberlegenheit dieser Methode über jene darzuthun, wenn man eine Hälfte eines Negativs mit Jod und Schwefelammonium, die andere mit Blei und Schwefelammonium verstärkt; die Dichte der ersteren verhält sich zur letzteren etwa wie 1:3.

Die Bleilösung hält sich durch Wochen, ja durch Monate; mit der Zeit arbeitet sie langsamer, weil ein Theil des Blutlaugensalzes sich allmälig zersetzt und dann wird neuerdings salpetersaures

---

*Wird essigsaures Blei (Bleizucker) statt salpetersaurem angewendet (5 Thle. auf 100 Thle. Wasser), so wirkt das Bad wohl ebenso, zeigt aber die unangenehme Eigenschaft, sich an der Luft ein wenig zu trüben, wodurch öfteres Filtriren nothwendig wird. Verdünntere Lösungen als obige, wirken langsamer, z. B. 1 Thl. Bleinitrat, 1 Thl. Blutlaugensalz in 100 Thln. Wasser wirkt noch vollständig, aber nach längerer Zeit. Concentrirtere Lösungen als die der Vff. krystallisiren leicht, oft am hinein gelegten Negative aus. Die sich ausscheidenden Krystalle sind Ferridcyanblei, welches prachtvoll dunkelgranatrothe Säulen bildet.

**Aehnlich verhalten sich die anderen Verstärker, besonders der Selle'sche Verstärker u. auch das Platinchlorid.

***Gewöhnliches Brunnenwasser trübt in Folge des Schwefelsäure-, Chlor- und Kohlensäuregehaltes die Bleilösung, der Bleiniederschlag setzt sich gleichmässig über das ganze Bild und bewirkt bei der nachfolgenden Behandlung mit Schwefelammonium eine allgemeine Trübung oder Verschleierung.

†*Nach genügend* langem Waschen nähert sich die Farbe des Negativs einem reinen Weiss. Will man sich sicher überzeugen, dass man absolut vollkommen ausgewaschen hat, so lässt man einige Tropfen des Waschwassers in ein wenig Eisenentwickler fallen; bläut sich die Flüssigkeit nicht mehr deutlich, so ist das Auswaschen auf's Vollständigste durchgeführt.

††Selbstverständlich kann man auch eine Schwefelleberlösung anwenden.

Blei und rothes Blutlaugensalz (etwa $^1/_4$—$^1/_2$ der ursprünglich zugesetzten Menge) beigefügt. Es ist empfehlenswerth, das Bad öfter zu filtriren.

Sollte das Negativ im Bleibade nicht genügend dicht geworden sein (auch nicht nach langem Baden, was bei sehr dünnen Negativen mitunter vorkommt), so hat man noch immer ein Mittel in der Hand, dasselbe dichter zu machen. Es ist dies das schwefelsaure Cadmiumoxyd, von welchem etwa 10 Grm. in 80—100 C.-C. destillirtem Wasser gelöst werden. In diesem Bade wird das aus dem Bleibade genommene, mit destillirtem Wasser bestens gewaschene Negativ gebracht, ohne es zuvor eintrocknen zu lassen (hier gilt auch die früher gemachte Bemerkung); das Aussehen des Bildes ändert sich nicht und wird höchstens reiner weiss. Man wäscht dann wieder mit destillirtem Wasser tüchtig ab und übergiesst mit Schwefelammonium; schliesslich wird mit Brunnenwasser gut abgewaschen.

Die Wirkung des Cadmiumsulphates erklärt sich auf folgende Art: Die Schwefelsäure des Salzes verbindet sich mit dem am Bilde befindlichen Bleie, indem das Ferrocyan, welches früher mit dem Blei verbunden war, zu dem Cadmium tritt und ebenfalls unlösliches Ferrocyancadmium bildet. Sowohl das Blei, als das Cadmium und das Silber des Bildes werden durch das Schwefelammonium in Schwefelmetalle übergeführt.

Weil das Schwefelcadmium bekanntlich gelb ist, unterscheidet sich das durch nachfolgende Behandlung mit schwefelsaurem Cadmium erhaltene Negativ von dem nur mit Bleilösung behandelten — nach schliesslicher Einwirkung von Schwefelammonium — durch einen Stich in's Gelbe, während letzteres rein schwarz ist. Die Dichte eines mit Blei und Cadmium verstärkten Negatives verhält sich zu der eines nur mit Blei verstärkten ungefähr wie 4:3.

Ersetzt man das Schwefelammonium durch eine mit Ammon versetzte Lösung von Schlippe'schem Salze* (ca. 10 Thle. Salz in 100 Thln. Wasser und 5 Thln. Aetzammoniak), so färbt sich das Negativ sehr hübsch rothbraun und dasselbe wird ein wenig dichter als mit Schwefelammonium. Trotzdem empfehlen die Vff. das Schlippe'sche Salz nicht, weil es so unbeständig ist, was nicht nur die Manipulation damit erschwert, sondern auch manchmal eine Verschleierung bewirken kann

Schliesslich erwähnen sie, dass sie mit wenigen Ausnahmen mit der zu Anfang beschriebenen Bleiverstärkung die schwächsten Negativs bis zur völligen Undurchsichtigkeit verstärkten und nur sehr selten noch das Cadmiumbad zu Hülfe nehmen mussten. Die Methode, die sich namentlich zur Reproduction von Plänen und Zeichnungen trefflich eignet ist einfach und sicher durchzuführen und ein Misslingen kann nur ungenügend langem Baden oder mangelhaftem Waschen zugeschrieben werden. (Phot. Corresp. 13. 10,)

Lowe's Verfahren zur Leuchtgasbereitung, von L. Ramdohr. Der Lowe-Process ist eine Vervollkommnung des bereits früher und wiederholt versuchten Verfahrens der Zersetzung des Wassers durch glühende Kohlen und Carbonisirung des auf diese Weise erhaltenen Wasserstoffgases. Wenn trotzdem die Verwendung des gekohlten Wasserstoffgases zu Beleuchtungszwecken bis jetzt nur wenig Eingang und dauernden noch gar nicht zu erringen vermocht hat, so liegt dies wohl zum grössten Theile an der Construction der Apparate, welche fast stets von Aussen erhitzt wurden und darum sehr viel Brennmaterial beanspruchten, sowie an dem Umstande, dass die Kohlung des Wasserstoffgases meist eine nur mechanische war, in Folge deren das Gas sich auf die Dauer nicht unzersetzt erhielt. Lowe's Verfahren kann man ganz allgemein als ein solches bezeichnen, durch welches aus Kohle, Wasserdampf und Petroleum Leuchtgas dargestellt wird. In erster Linie wird durch Zersetzung von Wasserdämpfen mittels weissglühender Anthracitkohle Wasserstoffgas (und Kohlenoxydgas), in zweiter ein sehr kohlenstoffreiches Petroleumgas, in dritter eine sehr innige Verbindung zwischen beiden Gasen hergestellt, und schliesslich wird das Product in gewöhnlicher Weise gewaschen, durch Kalk von Kohlensäure befreit etc. Der Apparat ist sehr compendiös und wenig Raum einnehmend; über das Product selbst spricht sich Henry Wurtz (Engineering and Mining Journ. Nov. 1875. 502), in Amerika eine Autorität im Gebiete der Gastechnik, sehr anerkennend aus, indem er besonders Folgendes hervorhebt:

1. Der in Utica arbeitende, sehr wenig Raum einnehmende Apparat liefert täglich 120,000 Cubikfuss (etwa 3400 Cubikmtr.) Leuchtgas.

2. Der Kohlensäuregehalt des erzielten Gases beträgt nur 3,5 p. c.

3. Bei einer wochenlangen Beobachtung zeigte sich das Gas stets von ganz gleichmässiger Beschaffenheit.

4. Für eine bestimmte Gasmenge wird nur $^1/_4$ so viel Theer erzeugt, wie bei dem gewöhnlichen Herstellungsverfahren.

---

*Eine Lösung dieses Salzes ohne Ammonzusatz verwerfen die Vff. aus dem Grunde, weil sie sich an der Luft fast augenblicklich trübt und man auch nach oftem Filtriren nie mit klaren Flüssigkeiten arbeiten kann. Der während des Operirens sich in Folge der Luftwirkung ausscheidende Niederschlag lagert sich über das ganze Bild. Auch die mit Ammon vermischte Lösung bleibt nur wenige Tage klar.

5. und 6. Der Schwefelgehalt des Löwe-Gases beträgt nur $^1/_8$ und der Ammoniakgehalt nur $^1/_5$ von demjenigen, welches ein aus Gaskohle bester Qualität dargestelltes gewöhnl. Leuchtgas zeigt.

7. Der Gehalt an Naphtalin ist sehr unbedeutend.

8. Zur Carbonisirung sind auf 1000 Cubikfuss Gas nur 3 Gallonen (oder auf 1000 Cubikmtr. nur 482 Liter) Petroleum erforderlich, und es ist wahrscheinlich, dass die Menge des erforderlichen Petroleums noch etwas verringert werden wird, wenn die Theercondensation ohne unmittelbare Berührung des Gases mit kaltem Wasser bewirkt werden kann. Das erzielte Gas ist vollkommen permanent und seine Leuchtkraft schwankt zwischen 19 und 20 Normalkerzen.

9. Die Herstellungskosten des Lowe-Gases sind, einschliesslich aller Materialien und Arbeitslöhne, jedoch ausschliesslich der Zinsen, Steuern, Reparaturen u. dgl. um 35 p. c. niedriger als die des gewöhnlichen Leuchtgases, welches letztere ausserdem seiner geringeren Leuchtkraft wegen einen niedrigeren Geldwerth hat.

10. Die Dichtigkeit des Lowe-Gases betrug nie über 0,571.

11. Nachtheilige Einwirkungen auf die Gesundheit der Menschen sind weder bei der Darstellung noch bei dem Verbrauche dieses Gases beobachtet worden. — In unserer Quelle schliesst sich hieran eine Beschreibung des zur Bereitung des Gases nöthigen Apparates. (Pol. J. **222**. 153.)

Erkennung einer künstlichen Färbung des Branntweines, von E. Carles. Bekanntlich unterliegt der Branntwein beim Aufbewahren in hölzernen Fässern gewissen Veränderungen, und eine der merklichsten ist die allmälig dunklere Färbung, eine Folge der langsamen Auflösung der extractiven Materien des Holzes. Man sucht daher betrügerischer Weise jungen Branntweinen durch künstliche Gelbfärbung, namentlich mit gebranntem Zucker (Caramel) das Ansehen höheren Alters zu geben. Geübte Zungen sind meist im Stande, eine solche Fälschung sofort zu erkennen; aber es ist auch wünschenswerth, Mittel zu besitzen, welche unter allen Umständen leicht zur Entscheidung führen, und diese glaubt Vf. im Eiweiss und im Eisenvitriol gefunden zu haben. *Eiweiss.* Setzt man zu zwei Proben Branntwein, von denen die eine rein, die andere künstlich gelb gefärbt ist, je ein Sechstel ihres Volumes Eiweiss und schüttelt heftig, so erfolgt in beiden Fällen starke Trübung. Beim ruhigen Stehen klären sich die Proben, aber bei der künstlich gefärbten zeigt die überstehende Flüssigkeit noch die vorige gelbe Farbe, während bei der naturellen dieselbe nunmehr vollständig farblos erscheint. In den von dem Absatze durch Filtriren getrennten Proben tritt der Unterschied noch deutlicher hervor. — *Eisenvitriol.* Man lässt in den zu prüfenden Branntwein einige Tropfen concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes fallen. Der künstlich gefärbte erleidet dadurch keine Veränderung, der durch Aufbewahren in den Fässern gelb gewordene dagegen nimmt eine schwärzlich grüne Farbe an, die um so tiefer, je älter das Getränk ist. Auf dieselbe Weise kann auch der Rum und andere Branntweine geprüft werden. (Journ. Pharm. Chim. [4] **22**. 127; Pol. Notizbl. **31**. 303.)

Technische Notizen.

Zinkerze Griechenlands, von X. Landerer. Aus vielen Staaten Europas sind in Folge früherer Mittheilung Anfragen über das Vorkommen von Zinkerzen in Griechenland an Verf. gerichtet. Dieselben befinden sich als Galmeie, mit 25—45 p. c. Zink im gerösteten Zustande, in den laurischen Bergwerken und sind Besitzer derselben Scopieri, Cordella, Emanuel Janopulus und Demetrius Cussis, Kaufmann in Athen. Ferner findet man in Laurium Zinkblende mit silberhaltigem Bleiglanze. Zinksilicate in Stalaktiten hat man auf der Insel Samos und sind Besitzer der dasigen Gruben der türkische Consul in Athen Milthiades Axeles und Tompasys. Diese Erze sind sehr abbauwürdig und könnten gepachtet werden. Die laurischen Zinkerze kommen in den verschiedensten Formen vor, in Platten, in Röhren von 3 – 4 Fuss Länge, in Stalaktiten, in Krystallen, schalenförmig gleich grossen entfleischten Schildkröten. Oft zeigen die Stalaktiten eine schön grasgrüne Farbe, welche nicht vom Kupfer, sondern vom Krystallwasser herrührt. Zuweilen finden sich auf den Stalaktiten warzenförmige Krystalle von Kupfersmaragd und von Eisenoxyd. In vielen solchen schalenähnlichen Formen lässt sich die Schichtenbildung genau erkennen; so fand Verf. in einem durchgesägten Stücke 15—18 deutliche Schichten, durch verschiedene Farbe von einander zu unterscheiden. Diese sonderbaren Formen gleichen den Travertinobildungen, den aus warmen Wässern abgesetzten Incrustationen, z. B. der warmen Bäder zu Thermopylä und zu Karlsbad. *Die vielfache* Nachfrage und Bestellung von Tausenden von Tonnen laurionscher Zinkerze *hat ein lebhaftes* Schürfen nach solchen Erzen zur Folge gehabt und sind dieselben an mehreren *Punkten* aufgefunden. Manche derselben enthalten kleine Einlagerungen von silber- und antimon*haltigem Bleiglanz*, vielleicht Jamesonit, was ungünstig ist bei einem Gehalte über 2—3 p. c. Blei. *Für die Ton.* gerösteter Zinkerze bezahlt man etwa 3 Pfd. St., ihre Gewinnung kostet etwa 1 Pfd. St. (*B.- u. Hüttenm.-Ztg.* **35**. 407.)

Hartglas. Wie die Redaction des „Sprechsaal" mittheilt, sind derselben von Heinrich Hildebrand in Scheckthal bei Wittichenau in Schlesien einige gehärtete Petrol- und Gascylinder, einige Milchflaschen, Becher etc. seiner Fabrication zum Probiren übersendet worden. Der „Sprechsaal" berichtet darüber wie folgt: „Die verschiedenen Objecte wurden wiederholt von der Tafel eines $1^1/_2$ Mtr. hohen Pultes ohne die geringste Beschädigung auf den Boden geworfen, eine grosse Anzahl Nägel, 63 Mmtr. lang, wurden von verschiedenen Personen mittels der Hartglascylinder in dicke Brettstücke und sonstige Holzgegenstände eingeschlagen, und bei einem der Petrolcylinder gelang es erst bei dem allerkräftigsten Aufschlagen auf einen hölzernen Stuhl, denselben in Stücke zu brechen. Die grossstückigen Scherben hatten einen reinen Bruch, ohne Spuren einer durchgängigen Zerschmetterung, wie sie sich bei dem la Bastie-Hartglase in einem solchen Falle zeigt. — Die Lampencylinder (um sie zu handhaben, in ein leichtes Drahtgestell geklemmt) wurden direct über Gasflammen (Schnittbrenner) geschoben, so dass die beiden seitlichen Spitzen der Flamme an der inneren Seite der Cylinder heraufleckten, aber ohne Schaden für dieselben. Wenn sie auf diese Weise stark erhitzt zum Fenster, bei 8° hinausgehalten wurden, machte das nicht den mindesten Eindruck auf die Cylinder. — In die Flaschen konnte ohne vorheriges Anwärmen kochendes Wasser gegossen werden. — Zu den Versuchen auf Springen durch gewaltsamen Temperaturwechsel muss noch bemerkt werden, dass sämmtliche Gegenstände ungewöhnlich dicke Wandstärken hatten, ein Umstand, der bei gewöhnlichem Glase die Neigung zum Springen auffallend vermehrt. Welches die Methode ist, nach der diese Hartglasobjecte erzeugt wurden, ist uns unbekannt geblieben. Sind die Kosten dabei nicht ungewöhnlich, sei es durch die Materialien, sei es durch die damit vorzunehmenden Manipulationen, so könnte solches Hartglas in seiner ganz bedeutenden Widerstandsfähigkeit wirklich für viele wirthschaftliche Zwecke eine gefährliche Concurrenz für viele Artikel, die jetzt noch der Porcellan- und Steingutfabrication ausschliesslich angehören, bilden. Die erwähnten Gegenstände sind hier angelangt, jeder in einfaches Papier gewickelt u. ohne jede weitere Zwischenlage mit einem gewöhnlichen Papierumschlage zu einem Packete vereinigt. Nichts war auf dem ziemlich weiten Transporte zerbrochen. Angesichts dieser Thatsachen dürfte denn ein Artikel des Philadelphia Leader über das Hartglas von Paul Zimmermann (von Dithebridge u. Co.) etwas mehr als eine blosse Reclame sei. Es scheint uns aus jenem Berichte ganz speciell hervorzugehen, dass P. Z. die Härtung nicht durch den Kühlprocess, sondern auf dem Wege einer, von der bisher üblichen Zusammensetzung abweichenden chemischen Composition gesucht und gefunden hat. Wir wagen über die Auswahl der etwa neu herangezogenen Materialien nicht einmal eine Vermuthung; denn die Abänderung kann ebenso wohl auf Seite der Basen als der Kieselsäure liegen.

Das grosse Feld der Glasuren und Farbenflüsse für die keramischen Fächer zeigt, wie total abweichend die Compositionen gegen die der gewöhnlichen Glassorten sein können, ohne dass die charakteristischen Eigenschaften des Glases dabei verloren gehen. Für Amerika scheint es indess nahe zu liegen, dass bei diesen neuen Compositionen der Borax eine Rolle spielt. Das Vorkommen desselben in Californien ist so mächtig, und die Anstalten, den Rohborax für den Handel zu raffiniren, sind in so grossartigem Maassstabe in die Hand genommen worden, dass ein Herabgehen der Boraxpreise in Aussicht steht, wie auch die kühnsten Hoffnungen es sich nicht vorzustellen wagten. Die in dem angeführten Artikel geschilderte Härte und namentlich die ungewöhnliche Farblosigkeit und Transparenz des dortigen Hartglases sind bekannte Eigenschaften der Steingutglasuren und Farbenflüsse, die viel Borax enthalten. Die vollständige Firma der amerik. Fabrik lautet: Fort Pitt Glass Works; Dithebridge und Co; Washington und Franklin Streets, Pittsburgh, Pennsylvania. — Mr. Zimmermann ist einer der vier Theilhaber der Firma." (Ind.-Bl. 13. 388)

Ueber die Kupfererze von Phtiotis, von X. Landerer. An allen Abhängen des Oethrysgebirges in Phtiotis bei Lamia finden sich in den dortigen Eruptivgesteinen zahlreiche Gänge und Klüfte mit Kupfererzen (Kupferkies, Kupferpecherz, Buntkupfererz, Malachit, Lasur etc.) von abbauwürdiger Mächtigkeit mit 5 bis 25 p. c. Kupfer. Die Einrichtung eines Hüttenbetriebes begünstigen grosse Halden von Kupferschlacken, als Zuschläge zu verwenden, fliessende Wässer u. Holz. Zu Alexander des Grossen Zeiten befanden sich reiche Kupfergruben in Chalkis auf Euböa, von denen aber jetzt nichts mehr zu erkennen ist. Möchte sich eine Gesellschaft in Deutschland zum Ankaufe der Phtiotischen Kupfergruben finden, dieselbe würde sich an deren jetzigen Besitzer, den heutigen Finanzminister Sotyropulus Chatziskos wenden müssen. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 35. 407.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 5. **Chemisches Central-Blatt.** 31. Januar 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Aymonnet, Neue *Methode zur Beobachtung der Wärmespectren.* (C. r. **83**. 1102.)

O. Chwolson, Die *Grundprincipien der Edlund'schen Elektrodynamik.* (Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. **8**. 140.)

W. Holtz, Ueber den *Einfluss des Trichterventils auf die elektrischen Funkenentladungen* in der Luft. (Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. **8**. 168.)

N. Teclu, *Dampfstrahl-Luftpumpe.* (Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. **8**. 174.)

W. Holtz, Ueber ein *elektrisches Flugrad nach Art des Radiometers.* (Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. **8**. 172.)

L. Sourdat, *Centrifuge für chemische Laboratorien.* (Ztschr. anal. Chem. **16**. 94.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Beiträge zur Geschichte der *explosiven Substanzen*: 1. Ueber die *Explosion des Schiesspulvers.* (Ann. Chim, Phys. [5] **9**. 145; C.-Bl. 1876. 328.) — 2. Ueber das *unterschwefligsaure Kali.* (Ibid. 156; C.-Bl. 1876. 418.) — 3. *Wärmetönung bei der Bildung der stickstoffhaltigen Verbindungen aus den Elementen, bei der Zersetzung der explosiven Substanzen und bei der vollständigen Verbrennung explosiver Substanzen* durch freien Sauerstoff. (Ibid. 161; C.-Bl. 1876. 99.)

L. Troost und **P. Hautefeuille**, Ueber die *Verbindungswärme des Bors u. Siliciums mit Chlor und Sauerstoff.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9**. 70.)

Berthelot, *Thermische Untersuchungen über die Bildung organischer Verbindungen. — Acetylen.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9**. 165; C.-Bl. 1876. 136.)

P. Alexejeff, *Demonstration der Bildung von Acetylen aus Methan.* (Ber. Chem. Ges. **9** 1606.)

K. Heumann, Apparat *zur Demonstration der fabrikmässigen Schwefelsäuregewinnung.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1737.)

3. Anorganische Chemie.

C. Fr[illegible]ber eine *eigenthümliche Deformation von Eisenoxydulkrystallen.* (C. r. **83**. 996.)

Bouss[illegible] Ueber *krystallisirtes Magneteisen*, gebildet beim Rösten eines Eisenerzes. (C. r. **83**. 1007.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber *krystallisirtes Gallium.* Vf. erhielt dieses Metall in Form von Oktaëdern, doch waren die Flächen nicht so rein ausgebildet, um genaue Messungen zu gestatten. (C. r. **83**. 1044.)

G. Matthey, *Platiniridium-Lineal* der internationalen geodätischen Gesellschaft nebst Bemerkungen von Sainte Claire-Deville, Tresca und Dumas. (C. r. **83**. 1090 folg.)

H. Sainte Claire-Deville und **H. Debray**, Ueber die physikalischen und chemischen Eigenschaften des *Ruthenium*s. Nachdem die Vff. früher eine Methode zur Reindarstellung des Platins und Iridiums (C. r. **81.** 839), sowie die Dichten beider Metalle und deren Legirungen (1876. 4), endlich auch die Reindarstellung des Osmiums (1876. 467) beschrieben u. dabei u. A. gefunden haben, dass die Dichten, namentlich die des Osmiums, sich höher stellen, als man bisher anzunehmen pflegte, sind sie dann zum Studium der leichteren Platinmetalle übergegangen und beginnen mit einer Beschreibung des Rutheniums und seiner Verbindungen. Dieses ist am leichtesten im Zustande absoluter Reinheit zu erhalten, da man es durch Reduction der flüchtigen Ueberruthensäure darstellen kann. In Sauerstoff erhitzt verwandelt sich das Ruthenium nicht wie das Osmium in ein bei 100° flüchtiges Product, sondern giebt ein Oxyd, RuO_2, welches erst bei lebhafter Rothglühhitze in wahrnehmbarer Weise sublimirt, und dies ist die Substanz, welche Fremy früher bei seinen Untersuchungen über die Osmiumverbindungen erhielt. Um die Ueberruthensäure RuO_4 (analog der Osmiumsäure OsO_4) darzustellen, muss man das von Osmium vollständig gereinigte Ruthenium mit einem Gemenge von Salpeter und Kali schmelzen. Das hierbei entstehende orangegelbe Rutheniat wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Chlor gesättigt und im Chlorstrome im Wasserbade destillirt, worauf sich die flüchtige Ueberruthensäure in Form kleiner Kügelchen oder goldgelber Krystalle condensirt. Das Ruthenium, welches von den Vffn. zu ihren Versuchen verwendet wurde, war durch Reduction dieser Säure dargestellt worden. Es kann daher keine Spur anderer Platinmetalle enthalten, weil diese unter den Umständen, bei welchen sich die Ueberruthensäure bildet, niemals ein flüchtiges Product geben.

Krystallisirtes Ruthenium. Die Lösung der Ueberruthensäure in Kali wird mit Alkohol behandelt und giebt Ruthenoxyd, welches man bei mässiger Hitze durch Leuchtgas reducirt. Man legirt das so erhaltene Metall in einem durch Chlor gereinigten Retortenkohlentiegel mit seinem 5—6fachen Gewichte reinem Zinn und behandelt die Legirung mit siedender Salzsäure; welche das überschüssige Zinn löst und eine Verbindung von Zinn und Ruthenium zurücklässt, welche in Würfeln mit Rhombendodekaëderflächen krystallisirt. Diese Legirung besteht aus gleichen Aequivalenten Zinn und Ruthenium. Man zerreibt sie in einem Glasmörser, bringt sie in ein Kohlenschiffchen und erhitzt dieses in einem Porcellanrohre, während man einen Strom trocknen reinen Salzsäuregases hindurchleitet, bis die Substanz nicht mehr an Gewicht verliert. Das Zinn verflüchtigt sich hierbei vollständig u. reines Ruthenium bleibt zurück, welches hierdurch den krystallinischen Zustand angenommen hat. Die Bestimmung des spec. Gew. ergab 12,261 bei 0°. Um die Dichte des Metalles in pulverförmigem Zustande zu bestimmen, sind gewisse Vorsichtsmaassregeln nöthig, auf deren Beschreibung die Vff. nicht eingehen.

Heptaruthensäure. Wenn man Ueberruthensäure darstellt, indem man einen Chlorstrom durch eine gesättigte alkalische Lösung des orangegelben Kaliumrutheniums leitet, so tritt ein Moment ein, wo die Flüssigkeit dunkelgrün wird und sich mit kleinen schwarzen Krystallen erfüllt. Decantirt man in diesem Augenblicke, so lassen sich die Krystalle isoliren, von ihrer Mutterlauge und dem Chlorkalium durch rasches Abwaschen trennen, endlich auf porösem Porcellan und im Vacuum über Kali und Aetzkalk trocknen. Es sind Rhombenoktaëder mit sehr glänzenden Flächen und isomorph mit dem übermangansauren Kali. Die Lösung dieses Salzes ist schwarzgrün wie das Salz selbst. Sie zersetzt sich sehr rasch in Ruthenoxyd und orangerothes ruthensaures Kali. Die Ueberruthensäure, RuO_4, scheint sich nicht mit Basen verbinden zu können. Wenn man ein kleines Fragment davon in Kalilösung bringt, so löst sie sich sehr langsam unter Entwickelung von Sauerstoff auf u. bildet das soeben beschriebene dunkelgrüne Salz, dessen Zusammensetzung der Formel Ru_3O_7KO entspricht. In einem Platinschiffchen im Wasserstoffstrome gelinde erhitzt entzündet sich das Salz, wobei reichliche Mengen von Wasser condensirt werden; leitet man nach dem Wasserstoffe Kohlensäure hindurch, so entweicht eine neue Menge Wasser und in dem Schiffchen bleibt ein Gemenge von Ruthenium und kohlens. Kali zurück. Durch Chlor wird dieses Salz zersetzt, indem Chlorkalium entsteht und Ueberruthensäure, RuO_4, entweicht. Die Vff. nennen die im grünen Salze enthaltene Säure Heptaruthensäure, während der ruthenigen Säure die Formel RuO_2 und der Ueberruthensäure RuO_4 zukommt. — Hieran schliessen die Vff. noch eine Beschreibung über die Analyse des Rutheniums und seiner Legirungen. (C. r. **83.** 926.)

4. Organische Chemie.

S. Cloëz, Ueber die *Modificationen der Eläomargarinsäure durch Licht und Wärme.* Vor Kurzem (1876. 324) hat Vf. gezeigt, dass das Oel von den Samen der Elaeococca vernicia durch Verseifung mit alkoholischem Kali ein gut krystallisirendes Salz liefert, aus dem sich eine fette, bei 48° schmelzende Säure darstellen lässt. Diese Säure nannte er Margarolsäure, ändert diesen Namen indess jetzt in *Eläomargarinsäure* um, um jede Zweideutigkeit zu vermeiden. Das Oel liefert ungefähr 72 p. c. dieser Säure; sie ist darin in Verbindung mit Glycerin als Trieläomargarin enthalten, welches im Lichte fest wird, ohne

sonst eine Aenderung in der Elementarzusammensetzung zu erleiden und seinen neutralen Zustand zu verlieren. Die Eläomargarinsäure ist ein höheres Homologes der Sorbin-, Linoleïn- und Palmitolsäure u. steht zwischen der letzteren und der Stearolsäure, welche künstlich durch Einwirkung von Kali auf Bromoleïnsäure erhalten wird; ihre Zusammensetzung, wenn sie bei Abschluss der Luft dargestellt und bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknet wird, entspricht der Formel $C_{17}H_{30}O_2$.* Sie ist eine nicht gesättigte Verbindung und absorbirt den Sauerstoff der Luft selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Lösungen in Aether und Schwefelkohlenstoff lassen sich im Dunkeln und bei Abschluss von Luft beliebig lange unverändert aufbewahren, im Lichte jedoch verändert sich die Säure, bleibt aber gelöst. Destillirt man das Lösungsmittel im Wasserstoffstrome ab, so erhält man als Rückstand das bei 71° schmelzende Umwandlungsproduct. Es ist mit einer geringen Menge einer flüssigen Säure gemischt, welche unter anderen Bedingungen in reinem Zustande gewonnen werden kann. Die erwähnte Umwandlung durch das Licht geht besonders rasch in der alkoholischen Lösung von Statten. Es scheiden sich daraus prächtige Krystallblätter ab, welche zuletzt die ganze Lösung erfüllen. Dieselben müssen rasch abgepresst und der weiteren Einwirkung des Lichtes entzogen werden. Um ein absolut reines Product zu erhalten, muss man den anhaftenden Alkohol rasch beseitigen; zu diesem Zwecke erhitzt man sie in einer tubulirten Retorte oder in einem anderen zum Trocknen geeigneten Gefässe im Wasserstoffstrome auf 110°. Die neue Säure besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die Eläomargarinsäure, differirt aber von derselben in wesentlichen Eigenschaften, so im Schmelzpunkte, welcher um 23° höher ist, und in der weit geringerern Löslichkeit in kaltem Alkohol. Vf. nennt sie *Eläostearinsäure*. Sie scheint ein Polymeres der Eläomargarins. zu sein, doch will dies Vf. nicht bestimmt behaupten. Als Vf. versuchte, das Eläomargarin und Eläostearin durch Synthese nach der Methode von Berthelot darzustellen, erhielt er nicht das erwartete Resultat. Es resultirten verschiedene Verbindungen der reagirenden Körper unter Elimination von Wasser, aber alle so entstandenen neutralen fetten Körper blieben flüssig und gaben durch Verseifung nicht wieder die angewandten Säuren. Die Versuche wurden mehrmals bei Temperaturen zwischen 175 und 180° wiederholt, wobei man für vollkommenen Luftabschluss sorgte.

Im Verlaufe seiner Untersuchungen setzte Vf. die Eläomargarin- und Eläostearinsäure auch für sich allein der Einwirkung der Wärme aus; die Versuche wurden in geschlossenen Röhren ausgeführt, welche mit Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff gefüllt waren. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Umwandlung der festen fetten Säuren in flüssige Producte partiell schon bei 125° erfolgt; durch Temperaturerhöhung auf 175—180° vollendet sich die Modification nach 24stündigem Erhitzen. Die in Wasserstoff oder Stickstoff erhitzten Säuren absorbiren nichts und entwickeln nichts; das Gewicht des flüssigen Productes ist genau dem des festen; es findet keine Elimination von Wasser Statt, wie man hätte annehmen können und es bildet sich kein flüssiger Kohlenwasserstoff. Uebrigens bestätigt die Elementaranalyse die Umwandlung dieser beiden isomeren Säuren in eine dritte flüssige Säure von genau derselben Zusammensetzung. Diese nennt Vf. *Eläolsäure*. Es ist dieselbe Säure, welche in kleiner Menge mit der Eläostearinsäure gemischt ist, wie man sie durch Einwirkung des Lichtes auf Eläomargarinsäure erhält (s. o. a. a. O.) Sie findet sich gleichfalls unter den Verseifungsproducten des im Lichte fest gewordenen Oeles der Eläococca. Diese Versuche erklären zur Genüge die merkwürdigen Eigenschaften des Eläococcaöles. Dasselbe enthält ca. 75 p. c. Eläomargarinsäure, der Rest ist gewöhnlich Oleïn. Durch Verseifung giebt das Eläomargarin feste Eläomargarinsäure und Glycerin; das Oleïn seinerseits liefert Oleïnsäure und Glycerin. In dem durch Belichtung fest gewordenen Oele ist das flüssige Eläomargarin in festes Eläostearin umgewandelt; dieses ist begleitet von einer geringen Menge flüssigen *Eläolins*. Was das gewöhnliche Oleïn anlangt, so erleidet dieses dabei keine Veränderung. Die Verseifung giebt Eläostearin-, Eläol-, Oleïnsäure und Glycerin Endlich verliert das auf 180° längere Zeit bei Luftabschluss erhitzte Oel seine Eigenschaft, im Lichte fest zu werden. Das Eläomargarin hat sich nämlich dann vollständig in Eläolin umgewandelt; denn in der That liefert dieses Oel durch Verseifung keine feste Säure mehr, allein es giebt noch Glycerin u. ein Gemenge flüssiger Säuren, welches Eläol- und Oleïnsäure enthält. (C. r. **83**. 943.)

L. Barth und **C. Senhofer**, Ueber *Phenolmetasulphosäure*. (Sitzungsber. der Wien. Akad. **73**. 673; C.-Bl. 1876. 500.)

E. Baumann, Ueber die *Synthese von Aetherschwefelsäuren der Phenole*. Nachdem Vf. früher (1876. 184. 742) Phenyl- und Kresylschwefelsäure aus Menschen- und Pferdeharn abgeschieden, hat er jetzt die Synthese dieser beiden Säuren in folgender Weise ausgeführt. Pyroschwefels. Kalium wird mit überschüssigem Phenolkalium, resp. Kresolkalium in conc.

---

* In seiner früheren Mittheilung (a. a. O.) hat Vf. die Formel $C_{34}H_{30}O_6$ angegeben. Der Ueberschuss von Sauerstoff rührt jedenfalls daher, dass ein Product zur Analyse verwendet wurde, welches 48 Stdn. lang in einer mit Luft gefüllten Röhre gestanden hatte.

wässeriger Lösung zum Kochen erhitzt, nach einiger Zeit mit Alkohol versetzt und heiss filtrirt, worauf sich aus dem Filtrate beim Erkalten die genannten Salze abscheiden. Das phenylschwefelsaure Kalium ist identisch mit dem aus Menschenharn und das kresylschwefelsaure mit dem aus Pferdeharn gewonnenen. Dieselbe Reaction wie Phenol und Kresol giebt auch das Resorcin mit pyroschwefelsaurem Kalium, doch ist die hieraus erhaltene Verbindung sehr leicht löslich und noch nicht krystallisirt erhalten worden. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1715.)

L. Barth und **C. Senhofer**, Ueber *Dibenzamid*. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. **73**. 681; C.-Bl. 1876. 500. 629.)

Al. Zagoumenny, Ueber die *Bildung des Diphenylcarbinols* und einige Derivate desselben. (Ann. Chem. **184**. 174; C.-Bl. 1876. 294. 487.)

Al Zagoumenny, Ueber einige *Derivate des Desoxybenzoins*. (Ann. Chem. **184**. 163; C.-Bl. 1875. 52. 227.)

Obertin, Ueber das *Apomorphin*. Vf. beschreibt das aus der Fabrik von Macfarlane und Co. in Edinburg bezogene Präparat und dessen Reactionen. (Ztschr. analyt. Chem. **15**. 462.)

J. C. Tresh, Ueber *Capsaïcin*, den wirksamen Bestandtheil der Capsicum-Früchte. Wenn man den gepulverten spanischen Pfeffer mit Aether extrahirt, den Auszug zum Extracte verdunstet, dieses in heisser, weingeistiger Kalilauge löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Chlorbarium ausfällt, den dadurch entstandenen Niederschlag wäscht, trocknet, mit Aether behandelt und diesen Auszug verdunstet, so hinterbleibt ein rothes, öliges Fluidum, von Buchheim Capsicol genannt, welches die ganze Schärfe jener Frucht enthält. Vermuthend, dass dieses Oel noch kein reiner näherer Bestandtheil, sondern ein Gemenge sei, und in Erwägung, dass z. B. das Ricinusöl die Fähigkeit besitzt, andere fette Oele in Weingeist löslicher zu machen, löste Vf. das rothe Oel in seinem doppelten Volum Mandelöl, und schüttelte dann diese Solution mit starkem Weingeist dreimal nacheinander. Dadurch ging der scharfe wirksame Bestandtheil in den Weingeist über, während das Oel geschmacklos zurückblieb. Die weingeistigen Auszüge hinterliessen eine rothbraune fettige, äusserst stechend schmeckende Masse. Diese löste sich in verdünnter Kalilauge klar auf, aber mit Ammoniakliquor bildete sich eine trübe seifige Mischung. Als letztere eine Zeit lang ruhig gestanden hatte, bemerkte man darin zahlreiche farblose prismatische Krystalle, welche abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wurden. Sie besassen einen äusserst stechenden Geschmack; Spuren davon verursachten beim Verflüchtigen starken Hustenreiz, sie lösten sich wenig in kaltem Wasser, mehr in heissem, und wenn man die Nase über diese heisse Lösung hielt, erregten die Dämpfe starkes Niesen. Erhitzte man mehr davon, als sich lösen konnte, mit Wasser, so sammelte sich der Ueberschuss als ein farbloses Oel auf der Oberfläche. Die heisse Solution gab mit starken Säuren einen Niederschlag, und nach einigen Tagen hatten sich darin Krystalle abgesetzt. Das eigenthümliche Verhalten dieser Substanz, für welche Verf. den Namen *Capsaïcin* vorschlägt, liess ihn Anfangs vermuthen, sie sei eine Fettsäure, welche mit Kali eine lösliche und mit Ammoniak eine unlösliche Seife bilde. Allein dies war ein Irrthum, denn als er vollkommen reine Krystalle in Kalilauge löste und dazu Salmiaklösung im Ueberschusse setzte, entstand eine milchige Trübung, und nach einigen Stunden bildeten sich wiederum Krystalle der reinen Substanz, worin kein Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Kochte man eine Lösung der Krystalle in absolutem Weingeist mit kohlensaurem Natron, filtrirte und verdunstete das Filtrat, so hinterblieb ein öliger Rückstand, der keine Spur Natron enthielt, und nach einigen Tagen wieder zu krystallisiren anfing. Von diesem Rückstande löste sich nichts in Wasser; die früher beobachtete geringe Löslichkeit darin rührte mithin wohl nur von einer anhängenden Spur Alkali her. In starkem Weingeist löst sich das reine Capsaïcin leicht, und die nicht zu verdünnte Solution giebt mit Chlorbarium und mit Chlorcalcium Niederschläge, welche beide in Aether löslich sind. Silbernitrat bringt einen Niederschlag hervor, der sich in verdünntem Ammoniak löst; diese Lösung verdunkelt sich beim Kochen und lässt einen dickflockigen braunschwarzen Niederschlag fallen. Eisenchlorid verhält sich in der Kälte indifferent, aber beim Kochen damit entsteht ein röthlicher Niederschlag. Mit verdünnter Schwefelsäure und doppelt-chromsaurem Kali erhitzt, verliert es sofort den stechenden Geschmack. Verdünnte Salpetersäure, sowie übermangansaures Kali oxydiren es ebenfalls. Diese Reagentien wirken mithin ähnlich auf Capsicum-Präparate, und dieses Verhalten lässt sich vielleicht in manchen Fällen zum Nachweise des scharfen Stoffes benutzen. Mit einiger Vorsicht kann das Capsaïcin unzersetzt verflüchtigt werden. Bei 100° C. verflüchtigt es sich schon etwas, und darüber abdestillirtes Wasser besitzt einen entschieden stechenden Geschmack. Das Capsaïcin lässt sich auch isoliren, wenn man das Oel (Capsicol) in verdünnter Kalilauge löst, zur Lösung Chlorammonium setzt, den dadurch entstandenen gefärbten Niederschlag sammelt, wieder in Kalilauge löst, und mit Chlorammonium bei 50° behandelt. Die nach einigen Tagen entstandenen Krystalle werden nöthigenfalls noch einmal so behandelt. Auf folgende Weise hat es Vf. auch durch Dialyse rein erhalten. Einige Unzen der conc. Tinctur des spanischen Pfeffers wurden in einen

Dialysator von Pergamentpapier gegossen, und derselbe mit starkem Weigeist umgeben. Dieser nahm rasch einen stechenden Geschmack an, und lieferte, nach einiger Zeit verdunstet, Krystalle, welche mit den früher gewonnenen übereinstimmten. Die dialysirte Tinctur reagirte entschieden sauer. (Pharm. Journ. and Transact.; Pharmac. Centralhalle **17.** 427.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Corenwinder, Ueber die *Gegenwart von Zucker in den Zuckerrübenblättern.* (C. r. **83.** 1238.)

J. Boussingault, Ueber die *zuckerartige Substanz in den Blumenstielen.* (C. r. **83.** 978.)

E. Baumann, Ueber das *Vorkommen von Brenzkatechin im Pferdeharn.* Verf. zeigt durch Versuche, dass das Brenzkatechin nicht nur als solches, sondern auch in Verbindung mit einer Substanz vorkommt, aus welcher es sich durch Schütteln mit Salzsäure darstellen lässt. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass das Brenzkatechin im Menschenharn, wenn auch nicht als normaler, so doch als ein sehr häufiger Bestandtheil vorkommt. Er giebt die Reactionen solchen Harns und die Methode zur Darstellung des Brenzkatechins daraus an. (Arch. d. Physiol. **12.** 63; Ztschr. anal. Chem. **15.** 499.)

E. Baumann, Ueber *gepaarte Schwefelsäuren im Organismus*: Phenol-, Brenzkatechin- und Indigo-bildende Substanz. (Pflüg. Arch. **13.** 285; Med. C.-Bl. **14.** 952; C.-Bl. 1876. 184. 742.) *Verhalten des Terpentinöls im Organismus.* Verf. führt einige Versuche an, welche zu der Annahme führen, dass Terpene im Organismus in gepaarte Schwefelsäuren übergehen. (Vergl. die folgende Notiz.) (Pflüg. Arch. **13.** 307; Med. C.-Bl. **14.** 953.)

R. von den Velden und **E. Baumann**, Zur Kenntniss des *Verhaltens der Terpene im Organismus.* Reines Terpentinöl und andere der Classe der Terpene angehörige Oele erzeugen nicht gepaarte Schwefelsäuren. Nach Einführung von Terpentinöl wurde sogar meist eine Verminderung in der Ausscheidung solcher Säuren beobachtet. Dicker Terpentin und verharztes Terpentinöl bewirken ebensowenig eine Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren im Harne. Dagegen giebt es in der That ätherische Oele, welche ähnlich wie Phenol mit der Schwefelsäure des Organismus ätherartige Verbindungen geben, und in dieser Form im Harne ausgeschieden werden; aber dieselben sind sauerstoffhaltig, und bestehen mehr oder weniger aus Substanzen wie das Thymol oder das Gaultheriaöl, d. h. Phenolen. Körper, welche sich ähnlich wie diese im Organismus verhalten, scheinen hin und wieder Bestandtheile des käuflichen Terpentinöls zu sein, wie dies der Fall war bei dem Terpentinöle, welches Baumann zu seinen früheren (s. die vor. Notiz) Versuchen benutzt hatte. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1746.)

E. Baumann und **E. Herter**, Ueber das *Verhalten der Phenole im Thierkörper.* Wie Phenol, so wird auch Kresol, wenn es in den Organismus eingeführt wird, in kresolschwefelsaures Salz umgewandelt, und dabei nimmt in einem gewissen Verhältnisse zur Menge der in den Thierkörper eingebrachten Kresole die in Form von Sulphaten im Harne ausgeschiedene Schwefelsäure ab und verschwindet eventuell ganz, während die Menge der gepaarten Schwefelsäure entsprechend vermehrt wird. Dass letztere wirklich Kresolschwefelsäure ist, wurde direct durch den Versuch bestätigt. Auch wurde sie als identisch mit der aus dem Pferdeharne gewonnenen erkannt. Auch mehrfach substituirte Phenole, z. B. Thymol, Resorcin, verhalten sich ähnlich: sie vermindern die schwefelsauren Salze des Harnes und bringen dieselben zum Verschwinden. — Anders dagegen verhalten sich Phenole, in denen Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen ersetzt sind (aromatische Oxysäuren), sowie überhaupt die Phenolverbindungen, welche durch Eintritt irgend welcher Atomgruppen den Charakter einer Säure erhalten haben. Salicylsäure, Tannin, Gallussäure und Paraphenolsulphosäure waren nicht im Stande, die Menge der ausgeschiedenen Sulphate wesentlich zu verändern. Um festzustellen, ob das abweichende Verhalten dieser Phenolverbindungen wirklich durch den sauren Charakter derselben bedingt ist, führten die Vff. Fütterungsversuche mit Salicylamid und Gaultheriaöl aus, und es zeigte sich in der That, dass, wenn den substituirten Phenolen die Eigenschaft einer Säure genommen ist, im Thierkörper eine Paarung derselben mit Schwefelsäure wie beim Phenole Statt findet. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1747.)

7. Analytische Chemie.

E. J. Chapmann, Ueber einige *Löthrohrreactionen.* Opalescenz der Phosphorsalzperle durch Silicate; Auffindung von Cadmium bei Gegenwart von Zink; Löslichkeit von Wismuthoxyd in der Sodaperle; Auffindung von Brom; Nachweis von Carbonaten; Auffindung von Borsäure ohne Anwendung des Turner'schen Flusses ($4^1/_2$ Th. zweifach-schwefelsaures Kali und 1 Th. Flussspath); Verhalten verschiedener Legirungen vor dem Löthrohre. (Phil. Magaz. [5] **2.** 459.)

G. Brügelmann, Zur *maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlor-*

bariumlösung in sauren Flüssigkeiten. Modification der von Wildenstein (1864. 970) angegebenen Methode. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 19.)

V. Elvers, *Nachweisung des Phosphors in einer ausgegrabenen Leiche.* Vf. theilt einen Fall mit, in welchem er, entgegen den gewöhnlichen Anschauungen, noch acht Wochen nach dem Tode in einer exhumirten Leiche den Phosphor in Substanz im Inhalte des Darmcanals nachweisen konnte, während er sich im Magen nicht auffinden liess. Der Phosphor gab sich zu erkennen durch das Erscheinen leuchtender Punkte an der Oberfläche der digerirten Flüssigkeit, durch das Bräunen eines mit Silberlösung befeuchteten, den Dämpfen der Substanz ausgesetzten Papiers, durch das Leuchten der beim Kochen entwickelten Dämpfe, sowie durch das beim jedesmaligen Schütteln des erhaltenen wässerigen Destillats mit dem Auftreten weisser Nebel verbundene Leuchten. Die grosse Menge des eingeführten Giftes und seine Einhüllung in reichliche fetthaltige Substanzen erklären das Vorkommniss. (Eulenb. Vrtljhrschr. **25.** 25; Med. C.-Bl **14.** 864.)

G. Brügelmann, Eine neue Methode zur gewichts- oder maassanalytischen *Bestimmung von Phosphor, Arsen, Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen,* und zwar in den Verbindungen sowohl, wie in den Vegetabilien, den Animalien und bezüglich des *Schwefels auch im Leuchtgase.* Diese Arbeit ist eine Vervollständigung der im vorigen Jahre veröffentlichten Abhandlungen des Vfs. über die genanten Gegenstände: C.-Bl. 1876. 56. 761. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 1.)

G. Brügelmann, Zur *Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.* (Zeitschr. anal. Chem. **16.** 24.)

L. Dusard, Zur *Nachweisung des Phosphors in Vergiftungsfällen.* Verf. sucht die Methode zur Nachweisung des Phosphors dadurch zu vervollkommnen, dass er ihn in einem Lösungsmittel aufnimmt, wodurch er gegen eine rasche Oxydation während der nothwendigen Operationen der Analyse mehr oder weniger geschützt ist. Hierzu wendet er eine Mischung von gleichen Raumtheilen Schwefelkohlenstoff, Aether und 90-proc. Weingeist an, in welcher man 0,5 p. c. Schwefel auflöst. Mischt man die festen und flüssigen Contenta des Magens und Darmcanals sowie das Blut der grossen Gefässe mit dieser Flüssigkeit in kleinen Portionen, so erhält man eine ziemlich stabile Emulsion, welche zu weiteren Untersuchungen dient. (Journ. de méd. de Brux.; Ztschr. anal. Chem. **15.** 505.)

Delachanal und **Mermet,** Bemerkung (gegen Finot und Bertrand: C.-Bl. 1876. 823) zur *Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in den alkalischen Sulphocarbonaten.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 572.)

P. Berg, Die *quantitative Bestimmung der Borsäure durch Baryt.* (Zeitschr. analyt. Chem. **16.** 25.)

Ludw. Legler, *Maassanalytische Bestimmung der Magnesia in Brunnenwässern.* Folgende Bestimmungsmethode der Magnesia gründet sich auf die Fällbarkeit ihrer löslichen Salze durch Kali- oder Natronlauge als Hydrat, sowie zumal auf die vollkommene Unlöslichkeit letzterer Verbindung in neutralen oxalsauren Alkalien bei gleichzeitiger Ausscheidung des vorhandenen Kalkes als oxalsaurer Kalk, und auf die leichte Bestimmbarkeit der zur Fällung dieses Hydrates verwendeten Kali- od. Natronlauge auf maassanalytischem Wege. Zur Ausführung der Methode sind erforderlich: Eine Normalschwefelsäure und Normalnatronlauge (etwa $^1/_{10}$ Normallösung), — eine verdünnte Lösung von neutralem oxalsauren Kali (Natron), etwa $^1/_2$-proc., und als Indicator 1 Tropfen Rosolsäurelösung. Die Bestimmung selbst gelingt aus einem weiter unten noch zu erörternden Grunde nur in vollkommen von kohlensauren Salzen befreitem Wasser; es lässt sich daher zweckmässig in einer Arbeit in demselben Antheile Wasser die Menge des vorhandenen doppeltkohlens. Kalkes und der Magnesia feststellen und zwar in folgender Weise:

Man kocht ein bestimmtes Volumen Wasser (etwa 100 C.-C.) kurze Zeit zur Entfernung der freien und halbgebundenen Kohlensäure, versetzt dasselbe mit titrirter Schwefelsäure im Ueberschusse und, nach kurzem Stehenlassen, mit überschüssiger titrirter Natronlauge, fügt wiederum Schwefelsäure hinzu bis zur Entfärbung und kocht; die Flüssigkeit wird sich bald wieder roth färben, da sich das gebildete doppeltkohlens. Natron nur schwierig zersetzen lässt. Durch ein mehrmaliges wechselseitiges tropfenweises Hinzufügen der Schwefelsäure und Kochen der Flüssigkeit gelangt man endlich zu einem Punkte, bei welchem sich letztere nicht wieder roth kocht. Es lässt sich dieser mit grosser Genauigkeit feststellen. Die verbrauchten C.-C. Schwefelsäure berechnet man auf Kohlensäure oder Kalk. Es ist hierbei ein Kochen des Wassers mit freier Säure zu vermeiden, weil im entgegengesetzten Falle ein Mehr der Säure verbraucht wird, was jedenfalls in der Zersetzung der im Wasser enthaltenen Chloralkalien und in der Verflüchtigung der in Folge dessen auftretenden freien Salzsäure seinen Grund hat.

Zu dem in angegebener Weise von kohlensauren Salzen befreiten neutralen Wasser setzt man einen Ueberschuss von neutralem oxalsauren Alkali und fügt nach vollkommener Ausfällung des Kalkes eine bestimmte Menge Normalnatron hinzu, kocht, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen (etwa 150 C.-C.), filtrirt womöglich heiss durch ein trockenes, faltiges Filter in ein trockenes Gefäss, nimmt vom Filtrate einen bestimmten Antheil (etwa 100 C.-C.)

und titrirt mit Normalschwefelsäure in der schon vorher angegebenen Weise zurück, indem auch hier ein Theil des Natrons während der Arbeit in kohlensaures Natron übergegangen ist. Die verbrauchten C.-C. Natronlauge verrechnet man für Magnesia. Eine Beseitigung der kohlensauren Salze ist nothwendig, weil der im Wasser gelöste doppeltkohlensaure Kalk mit dem oxalsauren Alkali sich in oxalsauren Kalk und kohlensaures Alkali umwandeln würde, welches letztere dann von der Schwefelsäure beim Zurücktitriren mit zersetzt würde und in Folge dessen die Bestimmung der Magnesia unrichtig ausfallen müsste.

Bei Gegenwaart einer grösseren Menge von Eisen wird das gebildete Eisenxydhydrat vor der Magnesiabestimmung abfiltrirt und bezüglich der Bestimmung des doppeltkohlensauren Kalkes eine Correction angebracht. Ebenso leicht liesse sich die Magnesia ermitteln, die etwa in Form von kohlensaurer Magnesia vorhanden ist. (Zeitschr. analyt. Chem. **15**. 425.)

J. M. Merrick, Zur *Cochenilleprüfung*. Verf. hat schon früher (1871. 585) empfohlen, den Gehalt der Cochenille an Farbstoff durch Titriren mit Chamäleon zu bestimmen. Jetzt macht er darauf aufmerksam, dass sich schwarze Cochenille in ihrem Verhalten von Silbercochenille unterscheidet. Bringt man die Lösungen beider Sorten mit Chamäleon auf eine gleichmässig gelbliche Farbe, so behalten sie dieselbe einige Stunden unverändert bei; lässt man sie aber längere Zeit stehen, so erscheint die Lösung der Silbercochenille unverändert, während die der schwarzen Cochenille eine starke Rothfärbung zeigt. Diese Erscheinung ist indess von keinem Belang, wenn man bei der Prüfung die Vergleichung stets mit einer Normalprobe gleicher Art vornimmt. Verf. empfiehlt deshalb, sich Normalproben von schwarzer sowohl als auch von Silber-Cochenille zu verschaffen. (Amer. Chem. **6**. 201; Ztschr. anal. Chem. **15**. 493.)

E. Jacquemin, Ueber das *Rhodeïn*, eine Reaction des Anilins. (Ann. Chim. Phys. [5] **9**. 571; C.-Bl. 1876. 633.)

P. Guyot und **R. Bidaux**, *Auffindung der Rosolsäure neben Fuchsin*. Die Rosolsäure, welche sich im Wasser mit einer zwiebelrothen Farbe löst, ertheilt dem Weine eine dem echten Bordeau-Weine täuschend ähnliche Färbung. Sie unterscheidet sich in Bezug auf ihre Farbenreaction von dem Fuchsin wesentlich dadurch, dass sie nicht wie dieses auf Zusatz von Ammoniak entfärbt, sondern dadurch charakteristisch rosaroth gefärbt wird. Versetzt man den mit Rosolsäure gefärbten Wein ohne Weiteres mit Säure, so nimmt er eine gelbliche Färbung an. Durch Erhitzen des Weines mit Schiessbaumwolle wird die Rosolsäure durch letztere fixirt, welche nach dem Waschen und Trocknen durch Ammoniak eine schön rosarothe Färbung annimmt. Ferner ist zu beachten, dass eine alkalische Rosolsäurelösung beim Schütteln mit Aether an letzteren gar nichts abgiebt oder der Aether bleibt vollständig klar und ungefärbt, auch nach Zusatz von Essigsäure. Wird dagegen eine durch Säuren gelb gefärbte Rosolsäurelösung mit Aether geschüttelt und dieser decantirt, so erscheint er gelblich gefärbt und wird auf Zusatz eines Alkalis rosaroth. Mischt man eine Fuchsinlösung mit Essigsäure, so ändert sich die rothe Farbe nicht; Aether damit geschüttelt wird violetroth; decantirt man ihn und behandelt ihn mit Ammoniak, so erhält man zwei Schichten, eine untere farblose und eine obere ätherische von Fuchsin. Ueberschüssiges Ammoniak zerstört den Farbstoff vollständig und macht beide Schichten farblos. Wird eine Rosolsäurelösung in gleicher Weise behandelt, so erhält man nach dem Schütteln mit Ammoniak eine untere wässerige Schicht von rosarother Färbung und eine obere ätherische vollkommen farblose Schicht. Rosolsäure wird also in ammoniakalischer Lösung von der ätherischen Schicht mit Rosafärbung aufgenommen. Hiernach erhält man folgendes Reactionsschema:

Schiessbaumwolle oder Pyropapier	1. Ammoniak	Entfärbung	Fuchsin
		Rosafärbung	Rosolsäure
	2. Essigsäure	Rosafärbung	Fuchsin
		Entfärbung	Rosolsäure
Aether und ammoniakalische Lösung	1. Ammoniak	Keine Veränderung mit beiden Farbstoffen	
	2 Essigsäure	Rosafärbung	Fuchsin
		Keine Veränderung	Rosolsäure
Aether und essigsaure Lösung	1. Ammoniak	Aether zuerst rosa gefärbt, dann sich entfärbend	Fuchsin
		Rosafärbung d. wässerigen Schicht	Rosolsäure
	2. Essigsäure	Aether rosa gefärbt	Fuchsin
		Keine Veränderung	Rosolsäure.

Mit Hülfe dieser Reactionen kann man auch beide Farbstoffe aus ein und derselben Lösung abscheiden. Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in einen Kolben, setzt Ammoniak hinzu, schüttelt mit Aether und decantirt.

Auf Zusatz von Essigsäure färbt sich der Aether. Dieser Versuch kann mit Schiessbaumwolle controlirt werden; denn wenn man letztere in den decantirten Aether taucht, verwandelt sie sich in eine rosa gefärbte gelatinöse Substanz, mit der man die Reactionen des Fuchsins erhalten kann. Was die wässerige Lösung betrifft, so dient sie als Gegenprobe. Das Ammoniak wird im Wasserbade verjagt, darauf fügt man Essigsäure hinzu, welche die charakteristische Gelbfärbung der Rosolsäure hervorbringt, worauf durch Zusatz von Ammoniak die Rosafärbung wieder auftritt. Man kann aber auch zur Trennung der beiden Farbstoffe von einer essigsauren Lösung derselben ausgehen. Schüttelt man diese mit Aether, so nimmt letzterer beide Farbstoffe auf: er enthält gelbliche Rosolsäure und rosarothes Fuchsin. Decantirt man ihn von der wässerigen Flüssigkeit, so giebt er mit Ammoniak eine sehr charakteristische Reaction. Die fuchsinrothe Färbung des Aethers verschwindet und die Rosolsäure geht in die wässerige ammoniakalische Schicht über, so dass dann der Aether farblos und die ammoniakalische Flüssigkeit rosaroth gefärbt erscheint. Dieses Verfahren ist noch einfacher als das vorhergehende, indem es nur zwei Manipulationen verlangt. (C. r. **83.** 982.)

Berthelot, Ueber die *Auffindung von Alkohol in Holzgeist.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 54; C.-Bl. 1875. 409.)

E. Maumené, Ueber eine *neue alkoholometrische Methode durch Destillation alkalisirter spirituoser Flüssigkeiten.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 496; C.-Bl. 1876. 634.)

J. A. Barral und **R. Duval,** Ueber den *Einfluss der Probenahme der Düngemittel auf die Resultate der Analyse derselben.* (Ztschr. anal. Chem. **15.** 490.)

8. Technische Chemie.

Eug. Peligot, Ueber die *Zusammensetzung des Glases bei den Alten.* (C. r. **83.** 1129.)

L. Mazzuoli, *Benutzung von schwefliger Säure als Reductionsmittel* zu Agordo. (Oest. Ztschr. **24.** 477.)

Barré, *Entwickelung von Ammoniak aus den Rissen verschiedener Stahlbarren.* Diese Entwickelung hat Vf. wiederholt beobachtet und durch Lackmus- u. Curcumapapier nachgewiesen. An der befeuchteten Oberfläche konnte man die Entwicklung ¼ Stunde lang durch kleine Bläschen beobachten, welche fortwährend daselbst entstanden. (C. r. **83.** 1178.)

Heeren, *Galvanoplastische Versuche.* (Mitth. d. Gewerbev. f. Hann. 1876. 225.)

C. Bernard und **L. Ehrmann,** *Anwendung der Magnesia zur Defäcation der Zuckersäfte.* Die Vff. haben sich durch Versuche überzeugt, dass 3—5 Grm. Magnesia für jeden Liter rohen Zuckersaft genügen, um denselben vollständig zu scheiden. (C. r. **83.** 1240.)

Is Pierre, *Darstellung von Alkohol aus dem in den Rübenblättern enthaltenen Zucker.* (C. r. **83.** 1075.)

W. Thomson, Ueber die *Einwirkung verschiedener fetten Oele auf metallisches Kupfer.* (Chem. N. **34.** 200. 213.)

Kleine Mittheilungen.

Das schwefelsaure Eisenoxydulnatron als vorzügliches Entwickelungssalz, von J. M. Eder und V. Tóth. Von den Reductionsmitteln, welche zur Hervorrufung des Silberbildes verwendbar sind, hat sich das Eisen einen exclusiven Vorrang errungen und die Form, in der man es anwendet, ist entweder das schwefelsaure Eisenoxydul (Eisenvitriol) oder ein Doppelsalz desselben mit schwefelsaurem Ammoniak, das schwefelsaure Eisenoxydulammon Die Discussion, welche sich durch geraume Zeit über den grösseren Werth des einen oder des anderen entspann, legte die Vorzüge des Ammon-Doppelsalzes klar, indem bei demselben seine grosse Luftbeständigkeit ins Gewicht fiel und von manchen Seiten auch noch behauptet wurde, es arbeite feiner und besser, obschon letztere Ansicht wenig unterstützt wurde; dem Eisenvitriol kommt seine Billigkeit zu Statten. Zur Vervollständigung der Kenntnisse in Bezug auf die Entwickelung mit Eisensalzen schienen Parallelversuche mit den Kali- u. Natron-Doppelsalzen wünschenswerth, welche wohl keine besonders interessanten Thatsache zu Tage zu fördern versprachen, jedoch auch nicht ohne praktisches, nicht unwichtiges Ergebniss blieben.

Von den drei genannten Eisen-Doppelsalzen waren das Kali- und Ammoniak-Doppelsalz lange bekannt, ehe das Natron-Doppelsalz, dessen Darstellung einige Schwierigkeiten und dessen Eigenschaften Anomalien gegenüber den erstgenannten Doppelsalzen bieten, näher studirt wurde. Die genauere Kenntniss des schwefelsauren Eisenoxydulnatron verdanken wir Marignac (Jahresb. der Chemie 1856. 397). Er beobachtete, dass die wässerige Lösung des Gemisches von Eisenvitriol und schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum verdunstet, die ein-

zelnen Salze wieder unverändert, jedes für sich auskrystallisiren lässt, während schwefels. Ammon unter denselben Verhältnissen die entsprechenden Eisen-Doppelsalze liefert. Dagegen krystallisirt das schwefels. Eisenoxydulnatron leicht bei 35° C. oder darüber aus der Lösung des Gemisches in kleinen monoklinen, blassgrünen Tafeln. Die Formel ist: $Na_2SO_4.FeSO_4.4H_2O$. Die Richtigkeit dieser Angaben bestätigte Graeger (1872. 377).

Nach der von E. Biltz angegebenen genauen Vorschrift kann man mit der grössten Leichtigkeit sich das Eisennatron-Doppelsalz darstellen (1872. 577). Das so erhaltene schwefelsaure Eisenoxydulnatron bildet ein kleinkrystallinisches Pulver, das einen Stich ins Grünliche zeigt. Es kann anhaltend bei 100° C. erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Es ist noch weniger Oxydationen an der Luft ausgesetzt, als das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak. Verff. machen aufmerksam, dass man bei der Darstellung des schwefelsauren Eisennatron die Eigenschaft desselben, bei gewöhnlicher Temperatur Eisenvitriol und Glaubersalz getrennt auskrystallisiren zu lassen, nicht ausser Acht lasse; denn lässt man das durch Eindampfen erhaltene Doppelsalz einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit der Mutterlauge stehen, so mischen sich den Krystallen des schwefelsauren Eisenoxydulnatron auch Krystalle von Eisenvitriol und Glaubersalz bei, wie dies auch F. Mohr (Ztschr. f. analyt. Chem 12. 373) beobachtete. Die Eigenschaften des Eisennatron-Doppelsalzes sind also, was Haltbarkeit anbelangt, ebenso wie der Kostenpunkt zufriedenstellend; es kostet viel weniger als schwefelsaures Eisenammon, denn das dazu verwendete Glaubersalz repräsentirt einen viel geringeren Geldwerth als das schwefelsaure Ammoniak. Die Ammoniaksalze sind im Allgemeinen im Preise gestiegen und werden im Laufe der Jahre voraussichtlich noch steigen, weil dieselben in grosser Menge als Düngemittel von dem Landwirthe verbraucht werden. Dasselbe gilt von den Kalisalzen. Die Substituirung des billigen Natron, welches so vielfach schon das Kali und Ammon verdrängt hat, an Stelle des Ammoniaks zu dem Zwecke der Herstellung eines billigen und haltbaren Entwickelungssalzes, verdient alle Beachtung. In seinen photographischen Eigenschaften* unterscheidet sich das Natron-Doppelsalz nicht von dem Ammon-Doppelsalz, d. h. es entwickelt ebenso gut wie dieses, es „arbeitet ebenso". (Phot. Corresp. 13. 147.)

Untersuchungen über die Bierhefe, nach R. Schützenberger. Wenn man frisshe Hefe mit Wasser kocht und dann vollständig mit Wasser auswäscht, so bleibt ein Rückstand, dessen Gewicht constant ist und bei mehreren Versuchen nur in sehr engen Grenzen 20—21,4 p c. der Hefe) schwankt. Rührt man aber frische Hefe mit Wasser an und überlässt sie hierauf 12—15 Stdn. bei einer Temperatur von 35—40° C. sich selbst, so giebt sie nun an kochendes Wasser 17—18 p. c lösliche Stoffe ab u. der ungelöst gebliebene Antheil wiegt nach dem Trocknen bei 100° C. 12,5 bis 13 p. c. Die frische Hefe verliert mithin durch Behandlung mit kochendem Wasser 8—9 p. c. feste Stoffe, dagegen nach der Digestion 17—18 p. c. Diese Thatsache beruht auf einem in der Substanz der Hefe selbst vor sich gehenden physiologischen Acte, und nicht auf einer Fäulniss, von der Verf. bei dieser Manipulation nie die geringste Andeutung wahrnehmen konnte. Zugleich ist zu erwähnen, dass dieser Act nur bis zu einer gewissen Grenze fortschreitet und dann stillsteht. Zur Untersuchung des durch Digestion der vorher mit kaltem Wasser gewaschenen Hefe erhaltenen Extracts schlug Verf. das folgende Verfahren ein: Die digerirte Hefe wurde mit viel Wssser gekocht, filtrirt, das schwach sauer reagirende Filtrat im Wasserbade zum Syrup eingeengt und dieser kalt gestellt. Der mit kleinen Krystallen durchsetzte Syrup wurde in einem Kolben eine Zeit lang mit Weingeist von 92 p. c. ausgekocht, wobei sich eine dunkle pechartige, fest am Glase klebende Masse ausschied. Der weingeistige, etwas concentrirte Auszug lieferte beim Erkalten einen reichlichen krystallinischen Absatz, der durch Waschen mit kaltem Weingeist u. Pressen fast ganz weiss wurde. Die Krystalle erschienen theils in Form zarter Blättchen, theils als durchsichtige Kügelchen. Diese Krystallisation und die zweite durch Concentration der ersten Mutterlauge erhaltene bestanden beinahe ausschliesslich aus geschwefeltem Pseudo-Leucin mit sehr wenig Tyrosin. Die von der zweiten Krystallisation getrennte Mutterlauge wurde im Wasserbade vom Weingeiste befreit, mit Wasser verdünnt, zur Beseitigung der Phosphate mit Barytwasser versetzt, aus dem Filtrate der überschüssig angewandte Baryt durch Kohlensäure entfernt, hierauf die Flüssigkeit mit essigsaurem Kupferoxyd gekocht, der dadurch entstandene bräunliche flockige Niederschlag, welcher Carnin, Guanin und Xanthin in Verbindung mit Kupferoxyd enthielt, abfiltrirt und zum Filtrate Weingeist im Ueberschusse gesetzt, wodurch abermals ein Niederschlag entstand, und zwar ein bläulichweisser, der in Wasser löslich war und daher mit verdünntem Weingeiste gewaschen werden musste. Dieser letzte Niederschlag lieferte durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff Arabin, aber noch verbunden mit Baryt, welchen man mittels Schwefelsäure wegnahm. Aus dem Filtrate, welches von dem bläulichweissen Präcipitate getrennt war, verjagte man den Alkohol, dann schlug man daraus das Kupfer mit Schwefelwasserstoff nieder und verdunstete zum Syrup, welcher in der Kälte krystallinisch erstarrte. Beim Behandeln desselben mit kaltem Weingeiste hinterblieb schwefelfreies Leucin, wahrscheinlich mit einem Gehalte von Butalanin. Durch Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeit

---

* Wendet man das Eisenammon im Entwickler an, so ersetze man in den Vorschriften für denselben je 5 Th. Eisenvitriol oder 7 Th. Eisenammon durch 7 Th. Eisennatron; das Eisennatron enthält in demselben Quantum nur etwas mehr Eisen als das Ammon-Doppelsalz.

erhielt man einen süssschmeckenden stickstoffhaltigen Syrup. Der obenerwähnte bräunliche Kupferniederschlag wurde mit warmem Wasser gewaschen und mit warmer, verdünnter Salzsäure behandelt; er löste sich unter Zurücklassung schwarzer Flocken von Schwefelkupfer (der Schwefel stammt jedenfalls aus der einen Schwefelverbindung her, wahrscheinlich derselben, welche das Leucin so hartnäckig begleitet). Die warm filtrirte salzsaure Lösung setzte beim Erkalten einen grossen Theil der Kupferverbindung wieder ab. Dieser Absatz lieferte durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff Carnin, welches durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Die salzs. Mutterlauge gab nach Ausfällung des Kupfers und Eindampfung zuerst Krystalle von salzs. Xanthin, dann solche von salzs. Guanin, woraus man das reine Guanin durch Fällen mit Ammoniak, in welchem etwa noch vorhandenes Xanthin gelöst blieb, erhielt.

Das *Sarkin* gewann man durch Fällen der salpetersauren Lösung des ersten Kupferniederschlages mit Ammoniak und Silbernitrat, Waschen des weissen gallertartigen Niederschlages mit ammoniakalischem Wasser, Krystallisiren aus heisser Salpetersäure von 12° B. und Zersetzen der Silberverbindung mit Schwefelwasserstoff. Der bei der Behandlung des Hefeextractes mit Weingeist zurückgebliebene pechartige Körper liess beim Auflösen in warmem Wasser alkalisch-erdige Phosphate fallen; aus dem Filtrate setzten sich in der Kälte zahlreiche Krystalle von Tyrosin ab, während die Mutterlauge noch viel Gummi enthielt. Dieses wurde durch Fällen mit Bleiessig und Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff gereinigt. Harnstoff, Harnsäure, Kreatin und Kreatinin konnten von dem Verf. ebensowenig wie Inosit und Inosinsäure in dem Hefenextracte gefunden werden. (Ztschr. anal. Chem. **15**. 345.)

Ueber Kaliumkupfer- und Kaliumplatincyanür, von VIDAU. Durch Auflösen von frisch aus Kupfersulphat mit Kali gefälltem und gewaschenem Kupferoxyde in kalter Cyankaliumlösung und vorsichtiges Abdampfen erhielt VIDAU weisse Krystalle, deren Lösung trotz Kupfergehaltes weder mit Ammoniak, reinen und kohlensauren Alkalien, Schwefelammonium, noch mit Ferrocyankalium oder einer blanken Eisenklinge die gewohnten Kupferreactionen gab. Diese und andere Erscheinungen deuten an, dass jenes Salz keineswegs ein gewöhnliches Doppelcyanür von Kupfer und Kalium (KCy,CuCy), sondern vielmehr ein Kaliumsalz ist, dessen Säure aus einer Verbindung des Wasserstoffes mit einem Radical besteht, welches aus einer innigen Verbindung des Cyans mit dem Kupfer hervorgegangen ist. Man wird also jenen Körper als Kaliumkupfercyanür (Cuprocyankalium), Cu_2Cy_4,K_2, bezeichnen und den weissen Niederschlag, welcher in seiner Lösung durch Säuren, besonders durch Weinsäure entsteht, als Cuproncyanwasserstoffsäure, Cu_2Cy_4,H_2, auffassen müssen. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird das Cuprocyan des Kaliumsalzes zersetzt, so dass nun alle gewöhnlichen Kupferreactionen wieder hervortreten. Mit den Salzen vieler Schwermetalle giebt das Cuprocyankalium verschieden gefärbte Niederschläge, welche ebenfalls durch Salpetersäure zersetzt und so als Cuprocyanverbindungen erkannt werden. Der Vorgang bei Benutzung von Bleiacetat ist z. B. folgender:

$$\alpha.\ Cu_2Cy_4,K_2 + 2\,PbO\bar{A} = Cu_2Cy_4,Pb_2 + 2\,KO\bar{A}.$$
$$\beta.\ Cu_2Cy_4,Pb_2 + 4\,NHO_6 = 2\,CuONO_5 + 2\,PbONO_5 + 4\,HCy.$$

Ein Cuprocyankalium von etwas verschiedener, der Formel Cu_4Cy_4,K_2 entsprechender Zusammensetzung erhielt VIDAU in der Gestalt bräunlich gefärbter rhomboïdischer Säulen durch Fällen einer alkalischen Kupfersulphatlösung mit Glykose in der Siedehitze, Auflösen des ein Gemenge von Kupferoxydul mit metallischem Kupfer darstellenden Niederschlages in einer Cyankaliumlösung u. Abdampfen. Diese Verbindung zeigt ein der erst beschriebenen ganz ähnliches Verhalten.

Eine verwandte Verbindung ist das Kaliumpalladiumcyanür (Palladocyankalium), $Pd_2Cy_4K_2$; man erhält sie durch Fällen von Chlorpalladium mit Kali, Auflösen des gewaschenen Niederschlages in Cyankalium und vorsichtiges Eindampfen in Gestalt farbloser, in Wasser löslicher Säulen. Die Zerstörung dieser Verbindung ist schwierig und erfordert die Hülfe von Königswasser. Da dieser Körper zwar Kalk, Baryt, Zink und Eisenoxydul, nicht aber Magnesia, Thonerde und Eisenoxydsalze aus ihren Lösungen fällt, so kann er zur Trennung beider Gruppen benutzt werden. (Journ. Pharm. Chim. [4] **22**. 321; Arch. Pharm. [3] **9**. 355.)

Ueber Verkieselung des Bodens, von BREITENLOHNER. Diese Mittheilung betrifft einen nichts weniger als neuen Gegenstand. In gleicher Weise erörtert schon BISCHOF die verschiedenen Zwecke der Ausscheidung von Kieselsäure und die Bildung kieseliger Mineralien und Gesteine. Neu wäre wohl, dass diese Erscheinung, welche bisher nur als eine allerdings naturnothwendige Folge vorausgesetzt wurde, sich uns in grossem Maasstabe in einem ansehnlichen Landcomplexe aufdrängt, nämlich in den Haidedistricten, welche die cimbrische Halbinsel und gewiss auch andere analoge Gebiete charakterisiren.

Die in Rede stehende Beobachtung rührt von einem forschungseifrigen Forstmanne, EMEIS in Glashütte bei Segeberg in Schleswig-Holstein, her, welcher dem Gegenstande seit 20 Jahren seine ganze Aufmerksamkeit widmet und auf Grund seiner Wahrnehmungen bereits bemerkenswerthe Resultate in der Aufforstung der Holsteinischen Haiden erzielte. EMEIS gab auch jüngst eine grössere Schrift heraus, in welcher er seine Verquarzungstheorie, die Bildung von Neuquarz, wie er die Erscheinung nennt, an der Hand der zu Tage liegenden Thatsachen zu beweisen sucht. Diese Schrift

erregte das Interesse des Vfs. in so hohem Grade, dass er sich veranlasst fand, geflissentlich eine Reise nach Schleswig-Holstein zu unternehmen, um die eigenthümlichen Verhältnisse an Ort und Stelle zu studiren. Der Augenschein spricht offenbar für EMEIS' Theorie. Weitere Versuche und Untersuchungen, welche Vf. mit dem gesammelten Materiale in Wien anstellen will, sollen in specielle Momente Zusammenhang und Klarheit bringen.

Vf skizzirt nun in Kürze die Verquarzungsfrage.

Die Pflanzenphysiologie kann bis zur Stunde nicht mit Gewissheit sagen, ob die Kieselsäure ein unentbehrlicher Nährstoff ist, und welche Function ihr diesfalls zukäme. Wir können jede specifische Kieselpflanze bei Ausschluss aller Kieselsäure ganz normal künstlich erziehen. Sei dem nun, wie ihm wolle, wir finden in allen Pflanzenaschen Kieselsäure, oft als weit überwiegenden Procentantheil des Mineralbestandes. Ist nun, was anzunehmen, die Kieselsäure ein indifferenter Ballast im pflanzlichen Organismus, so muss sie sich zufolge der Vegetations-Reproduction im ungerührten Boden immer mehr anhäufen und in geologischen Zeiträumen zu erheblichen Massen anwachsen.

BISCHOF rechnete eine gar nicht erschreckende Anzahl von Jahrtausenden aus, nach deren Ablauf die Kieselsäure, welche auf unbenutztem Graslande Jahr für Jahr aus dem Unterboden herausgeholt wird und beim Absterben jeder Generation im Oberboden verbleibt, eine fussdicke Schicht bilden würde. Diese Anhäufung von Kieselsäure im Oberboden findet weitaus weniger auf landwirthschaftlichen, als auf forstwirthschaftlichen Productionsflächen Statt. Wir wissen, dass von dem Blätterfalle die wichtigeren mineralischen Nährstoffe als sogen. Reservestoffe in den Pflanzenkörper zurücktreten, dagegen die Kieselsäure mit den fallenden Blättern dem Boden wieder einverleibt wird.

Nehmen wir einen Laubwald an. Was geschieht mit der Kieselsäure? Sie wird vermöge Einwirkung organischer Zersetzungsproducte löslich und mit weiterer, ebenfalls gelöster Bodenkiesels. in tiefere Schichten hinabgeleitet, sobald diese permeabel sind. Beim Austritte des Sickerwassers als Quelle scheidet sich die Kieselsäure unter Umständen wieder aus.

In ähnlicher Weise erklärt sich BISCHOF den Ursprung des Braunkohlensandsteines. Auch EMEIS stützt darauf, ohne BISCHOFS Ausführungen gekannt zu haben, das Vorhandensein von Quellsand in den Quellenabflüssen, namentlich im Bereiche von Moor- und Bruchbildungen. Ist aber der Grund und Boden undurchlässig, so wird die Kieselsäure im vegetativen Bodenraume zurückgehalten und angesammelt.

Untersuchen wir nun das eigentliche Gebiet des sogen Neuquarzes, nämlich das alte Haideland. Wir finden da zu oberst eine etwa fussdicke schwarze Humusschicht, den Haidepanzer, mit zahlreichen eingesprengten Quarzkörnern. Darunter folgt ein helles grausandiges Zwischenmittel mit mit derselben Quarzkörnung wie im Haidepanzer, und endlich als Liegendes der sogen. Ortstein, eine durch Humussubstanzen roth- bis schwarzbraun gefärbte und zusammengebackene, mehr oder weniger mächtige, feste und dichte quarzsandige Masse. Zu unterst ruht in ungemessener Tiefe das geschiebereiche Diluvium mit zumeist krystallinischen Massengesteinen. So sieht es überall auf der alten Haide aus.

Wie ist nun auf dem laubholzwüchsigsten Diluvialboden der Haidewuchs mit den Quarzschichtungen entstanden? Ganz einfach. Wenn zufolge der Anhäufung von Humussubstanzen, beziehungsweise der Versäuerung des Bodens der angestammte Buchenwald zurückgeht, so verkrüppelt er unabänderlich zu einem sogenannten Krattbusch. Anderwärts würde im natürlichen Bestandeswechsel ein Nadelwald aufgekommen sein, denn dem Humussammler folgt jedesmal ein Humuszehrer. Die Coniferen sind aber von Natur aus der cimbrischen Halbinsel fremd, und eben desswegen entstanden auf dem baumwüchsigen, gesunden Diluvialboden die trostlosen Haiden. An Stelle der Kiefern trat das gemeine Haidekraut, verzehrte den aufgespeicherten Humus und sicherte sich durch seine Genügsamkeit, Härte und Unverwüstlichkeit die ewige Erbfolge. Gewuchert und vergangen an derselben Stelle holte und holt diese ausgesprochene Kieselpflanze seit Jahrtausenden immer neue Kieselsäuremengen aus dem Untergrunde herauf und deponirt sie in der Bodendecke mitsammt dem Zuwachse von Haidehumus. Der gelöste Haidehumus verkittete endlich die unteren Quarzpartien und so entstand die regelmässige Ortsteinlinie, welche wohl die Haidewurzel, nicht aber eine Baumwurzel durchsinken kann. Auf dieser Ortsteinlage staut das Meteorwasser, sättigt sich mit gelösten organischen und mineralischen Stoffen und wird in seiner Totalität capillarisch an die Oberfläche gehoben. Das Wasser verdunstet in trockener Jahreszeit, und die gelösten Stoffe scheiden sich aus. Kieselsäure als Hauptbestandtheil der Bodenlösung bildet nun auch den Hauptbestandtheil der Ausscheidung. Begreiflicherweise findet da eine fortwährende Bewegung, unaufhörliche Verschiebung der Theilchen Statt. Diese Störung der Ruhelage wird namentlich durch Frosteinwirkung erhöht. Und darin müssen wir auch die Erklärung für die Form der Quarzkörner suchen.

Betrachten wir uns nun ein junges Haideland, nämlich ein solches, wo der Laubwald zufolge der Humusanhäufung und Bodenversäuerung erst in historischer Zeit verschwunden ist, wo die Merkzeichen der Haidewildniss, die seltsamen Hünengräber, fehlen, welche niemals im Verstecke der Wälder, stets nur auf der Höhe der weithin sichtbaren Haiderücken aufgeworfen wurden. Hier vermisst man den Humuspanzer, die Grausandlage und die Ortsteinlinie. Fast hart unter der Vegetationsdecke steht der geröllreiche Diluvialboden an. Diese junge Haide würde aber im Laufe der Zeiten ganz dieselben vorgeschilderten Erscheinungen zeigen, u. man findet in der That Localitäten,

wo der Haidewuchs schon älter ist und die Bildung der drei charakteristischen Schichten bereits anklingt oder schon deutlich ausgeprägt ist. Auf allen diesen Haidestrichen kann von einer Anschwemmung des Quarzsandes oder von einem Transport durch Stürme, gleich dem Wehesande, füglich keine Rede sein.

Dieselbe Gesetzmässigkeit kann man, wie Emeis behauptet, auf allen Haideflächen der cimbrischen Halbinsel beobachten. Der natürliche Verlauf der Dinge hat die Haiden geschaffen, und das Klima unterstützte ihre erst in neuester Zeit bekämpfte Souveränität. Der Baum gedeiht in alter Schönheit, sobald das Unterste nach Oben gekehrt ist.

Diese merkwürdige Bodenreaction hat nicht blos ein hohes agriculturelles, sondern auch ein hervorragendes geologisches Interesse. Die Deteriorirung des Bodens zufolge der Verkieselung und ihrer Folgeerscheinungen erachtet Vf. für wichtig genug, um vorzugsweise die Aufmerksamkeit der heimischen Naturforscher darauf hinzulenken, damit die vorliegende Frage von möglichst vielen Seiten angefasst und aufgehellt werde.

Die Emeis'sche Verquarzungstheorie mag in mancher Hinsicht Modificationen erfahren, aber im Ganzen und Grossen dürfte sie kaum auf wesentliche wissenschaftliche Widersprüche stossen. Von rein geologischem Standpunkte aus ist die Stratenbildung ganz gewiss nicht zu erklären. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876, Beil. S. 95.)

Farbstoffe aus Resorcin, von L. Durand. Ausser der Carbolsäure, welche schon seit einer Reihe von Jahren zur Herstellung des rothen Farbstoffes Corallin Verwendung findet, ist das Resorcin eine weitere Phenolverbindung, welche seit einiger Zeit zur Bereitung sehr schöner rother Farbstoffe in Anwendung kommt. Es sind dies die unter dem Namen Eosin, Primerose etc. vorkommenden Farben, welche neuerdings wegen ihrer Schönheit in der Textilindustrie vielfach verwendet werden. Die Herstellung des Eosin geschieht in der Weise, dass man aus dem Benzol das Resorcin darstellt, dasselbe mittels Phtalsäure in Fluorescin überführt, welches an Brom gebunden wird und als Kalisalz das Eosin des Handels bildet. Zur fabrikmässigen Bereitung verfährt man nach Durand wie folgt.

Durch Einleiten von heissen Benzoldämpfen in conc. Schwefelsäure, welche auf 240° C. erwärmt wird, erhält man die Benzoldisulphonsäure (man verwendet auf 1 Thl. Benzol das vierfache Gewicht Schwefelsäure). Diese Säure ist in der überschüssigen Schwefelsäure gelöst; man verdünnt die Lösung mit dem zehnfachen Volumen Wasser und neutralisirt mit Kalk, wodurch sich die freie Schwefelsäure als unlöslicher schwefelsaurer Kalk ausscheidet, während der benzoldisulphonsaure Kalk in Lösung bleibt. Man lässt absetzen, zieht das Klare ab und versetzt mit einer Lösung von krystallisirter Soda, wodurch das Kalksalz sich in Natronsalz umsetzt, indem kohlensaurer Kalk ausfällt, während benzoldisulphonsaures Natron in Lösung bleibt. Diese Lösung filtrirt man ab, dampft sie zur Trockne ein und erhält so das Natronsalz in fester Form. Bereits Garrik hat 1871 nachgewiesen, dass man die Benzoldisulphonsäure in Resorcin überführen kann, wenn man deren Alkaliverbindungen mit freiem Alkali schmilzt.

Diese Methode benutzt Durand, indem er das auf die beschriebene Weise erhaltene Natronsalz in eisernen Töpfen bei 250° mit der fünffachen Menge kaustischen Natrons schmilzt. Die Töpfe werden im Oelbade erhitzt und enthalten eine mechanische Rührvorrichtung, welche die Schmelze in steter Bewegung erhält, wodurch eine möglichst vollständige Umsetzung in Resorcin bewirkt wird. Nach 24- bis 36stündigem Erhitzen bei der angegebenen Temperatur ist die Reaction vollständig vor sich gegangen und man giesst nun den Inhalt der Töpfe auf abgekühlte gusseiserne Platten, auf denen die Schmelze zu einer festen Masse erstarrt. Nach dem Erkalten zerschlägt man sie in kleine Stückchen, die man in heissem Wasser löst, und neutralisirt die Lösung mit Schwefelsäure, worauf man sie der Ruhe überlässt. Hierbei scheidet sich der grösste Theil des schwefelsauren Natrons krystallinisch aus, während das gebildete Resorcin in den Mutterlaugen gelöst bleibt. Um dieses daraus zu erhalten, schüttelt man dieselben in geeigneten Gefässen wiederholt mit Aether, wodurch das Resorcin von dem Aether aufgenommen wird. Nachdem alles Resorcin aus den Mutterlaugen in den Aether übergegangen ist, zieht man die ätherische Lösung ab und bringt sie in Destillirgefässe, worin man den Aether abzieht und wieder gewinnt, während in der Retorte das Resorcin in fester krystallinischer Form zurückbleibt.

Die Herstellung der Phtalsäure geschieht nach Durand in der Weise, dass man reines Naphtalin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, wodurch sich Naphtalinchlorüre bilden; man behandelt diese gechlorten Verbindungen mit heissem Petroleum, worin sie sich lösen und beim Erkalten wieder krystallinisch ausscheiden. Die erhaltene Krystallmasse wäscht man zur Entfernung des daran haftenden Petroleums mit Petroleumäther und behandelt sie alsdann mit Salpetersäure, wodurch die Ueberführung in Phtalsäure bewirkt wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und schliessliches Schmelzen im Oelbade erhält man die Phtalsäure in reiner wasserfreier Form.

Wenn man nun 2 Thle. Resorcin und 1 Thl. Phtalsäure bei 195—200° zusammenschmilzt, bis das Gemisch vollständig dick geworden ist, so erhält man das Fluorescin, aus dem man das Eosin darstellen kann. Man kocht die Schmelze mit Wasser aus, wobei das Fluorescin ungelöst zurückbleibt, während die Verunreinigungen in Lösung gehen, filtrirt den Rückstand ab und trocknet ihn. Hierauf hätte man nun das Fluorescin in die Bromverbindung überzuführen und diese dann an Kalk zu binden, um das Eosin in der Form zu erhalten, wie es gegenwärtig in den Handel kommt.

Ueber diese Bereitungsweise, die doch wohl mit die Hauptsache ist — denn die von DURAND bisher gemachten Angaben sind durchaus nicht absolut neu und finden sich bereits in verschiedenen Schriften über diese Körper — giebt aber D. keinerlei Aufklärung und ist der weitere Process der Fabrication wahrscheinlich Fabricationsgeheimniss, welches D. nicht offenbaren will. — Die Verwendung des Eosin in der Technik geschieht nach D. in nachstehender Weise.

Zum Druck auf Kattun wird die wässerige Lösung des Eosin mit Gummi verdickt, gedruckt, gedämpft und schliesslich durch eine Lösung von Bleizucker passirt, wodurch das Eosin auf die Faser fixirt wird. Man kann auch eine Lösung des Eosin mit Albumin verdickt aufdrucken und dämpfen, doch ist die so erhaltene Nuance weniger lebhaft als wenn man auf erstere Weise fixirt. Bei der Färberei der Seide ist das Eosin für helle Töne sehr gut anwendbar, für dunklere Töne scheint sich dieser Farbstoff jedoch weniger zu bewähren und empfiehlt sich hierzu mehr die Verwendung des Primerose, einer besonderen Modification des Eosin.

In der Wollfärberei vermag das Eosin die Cochenille zwar vollständig zu ersetzen, doch ist bei dem noch hohen Preise desselben und dem gegenwärtig sehr niedrigen Preise der Cochenille augenblicklich weniger Vortheil in dessen Anwendung. Immerhin mag erwähnt werden, dass man Wolle bei 60° ausfärbt, indem man der Flotte auf je 100 Kil. Wolle 5 Kilo Alaun zusetzt. Mit Eosin lässt sich durch einfaches Lösen von 150 Grm desselben in 1 Lit. Wasser unter Zusatz von etwas Senegalgummi eine rothe Tinte herstellen, die viel schöner ausfällt und weit besser copirt als die mittels Cochenille-Carmin bereitete. Wie schon erwähnt, stellt man aus dem Eosin einen Farbstoff unter dem Namen Primerose dar, welcher sich für die Seidenfärberei weit besser eignet als das Eosin, und sind die damit hergestellten Töne weit lichtbeständiger und viel feuriger als die bisher mittels Safranin und Safflor erzielten Farben. Die Bereitungsweise dieses Primerose übergeht D. indessen mit Stillschweigen; er giebt nur an, dass dieser Farbstoff in Wasser unlöslich ist, dagegen sich in einem Gemische von Wasser und Spiritus leicht löst. Behufs seiner Verwendung in der Seidenfärberei stellt man sich eine Lösung dar von 1 Kil. Primerose, 12 Kil. Alkohol und 5 Kil. Wasser, erwärmt im Wasserbade und löst darin 500 Grm. kohlensaures Natron. Bei der Färberei setzt man der Flotte Seife, sowie Essigsäure zu und erhitzt langsam bis zum Kochen, spült u. trocknet nach dem Färben. Mon. scient. 18. 696; D. Ind.-Ztg. 1876. 423.)

Ueber die neue Definition des Stahls, von AD. SCHMIDT. Seit mehreren Jahren bemühen sich einige französische und amerikanische Metallurgen, die bisherige Definition des Stahls zu verändern. Um die Nothwendigkeit einer solchen Veränderung darzuthun, wird gewöhnlich angegeben, der Begriff „Stahl" sei niemals ein klar u. gleichheitlich bestimmter gewesen, die metallurgischen Schriftsteller seien niemals über die Bedeutung des Begriffes unter einander einig gewesen. Wenn man indessen in älteren sowohl als in neueren Lehrbüchern der Metallurgie über diesen Punkt nachliest, findet man, dass zwar der eine oder der andere Lehrer auf diese oder jene Eigenschaft des Stahles besonderes Gewicht gelegt hat, dass aber die Eigenschaften des Stahls in ihrer Gesammtheit schon seit langen Jahren überall in übereinstimmender Weise erwähnt erscheinen. Als Eigenschaften, welche den Stahl vom Schmiedeeisen unterscheiden, werden aufgeführt: Carburirungs-Procente $^1/_2$—2, körnige bis dichte, faserfreie Structur, bedeutende Festigkeit, Steifigkeit und Elasticität, ferner eine gewisse natürliche Härte und grosse Härtungsfähigkeit. Man findet zugleich angegeben, dass diese Eigenschaften mit steigendem Carburirungsgrade an Stärke gewinnen, dass sie also wesentlich von diesem Carburirungsgrade abhängen. In Folge letzteren Umstandes haben Manche den Stahl kurzweg definirt als ein schmiedbares Eisencarburet mit $^1/_2$ bis 2 p. c. Kohlenstoff. Bei Prüfung einer grösseren Anzahl von Eisen- und Stahlanalysen wird man finden, dass diese Definition, die sich durch ihre Einfachheit und Verständlichkeit auszeichnet, im Allgemeinen den thatsächlichen Verhältnissen entspricht, insbesondere, wenn man in den Begriff „Kohlenstoff" hierbei auch die Vertreter des Kohlenstoffes, nämlich Silicium, Schwefel und Phosphor, mit einschliesst, wenn man also statt „Kohlenstoff" etwa setzt „carburirende Substanzen". Letzterer Ausdruck ist zwar hier nicht logisch richtig, aber einfach und bezeichnend.

Dass die als Vertreter erwähnten drei Substanzen wirklich als den Kohlenstoff in den Eisencarbureten theilweise vertretend angesehen werden können, geht daraus hervor, dass Eisencarburete, die mit den gleichen Materialien und Apparaten erzeugt wurden, stets um so weniger Kohlenstoff enthalten, je mehr Silicium, Schwefel und bis zu einem gewissen Grade auch Phosphor darin enthalten sind. Da der Stahl einerseits in nicht schmiedbare Carburete, andererseits in Schmiedeeisen durch vielfache und vielartige Zwischenstufen übergeht, so ist es selbstverständlich, dass die in obiger Definition angegebenen Zahlengrenzen nicht in pedantisch scharfer Weise aufgefasst werden können.

Will man nun untersuchen, was die Praktiker seither unter Stahl verstanden haben, so denke man sich, man bringe ein beliebiges Stück eines geschmiedeten Eisencarburets zu einem Eisenhändler oder Fabrikanten mit der Bitte, zu bestimmen, ob dasselbe Schmiedeeisen sei oder Stahl. Der Befragte wird ohne Zweifel die Oberfläche des Schmiedestückes besichtigen und wird, wenn diese der Länge nach verlaufende Rauhigkeiten besitzt, dasselbe für Schmiedeeisen, wenn dagegen die Oberfläche dicht und glatt ist und etwa einen bläulichen Schein zeigt, dasselbe für Stahl zu halten geneigt sein, jedoch dasselbe zur sicheren Bestimmung einem guten Schmied übergeben. Letzterer wird das Stück wohl zuerst zu biegen und zu brechen suchen und, sofern ihm dies gelingt,

den Bruch besehen, ob derselbe faserfrei und körnig ist. Jedenfalls aber wird er das Stück zur Rothgluth erhitzen und in Wasser kühlen, um sodann die Härte und das Korn zu untersuchen. Ist der Bruch körnig oder dicht und die durch das Härtungsverfahren angenommene Härte bedeutend, so wird er das Stück für Stahl halten; zeigen sich dagegen Fasern im Bruche und bleibt das Stück weich und zähe nach der Abkühlung bei Rothgluth, so wird er es für Schmiedeeisen erklären. Zeigt das Stück aber eine rein körnige Structur, ohne sich in ansehnlichem Grade zu härten, so wird er dasselbe, je nach Umständen, für Feinkorneisen od. stahlartiges Eisen, oder Halbstahl, oder weichen Stahl, oder wie man diese Zwischenmaterialien alle heissen mag, erklären.

Man sieht hieraus nicht nur, dass der Praktiker heutzutage genau weiss, was er unter Stahl zu verstehen hat, sondern auch, dass er die rein körnige Structur und die Härtungsfähigkeit als dessen wesentlichste Merkmale betrachtet, und man kann versichern, dass ihm die reinsten Theoretiker hierin seither vollkommen beigestimmt haben, weil ihre eigenen Anschauungen und Definitionen sich im Einklange damit befinden.

In der That nimmt das von Natur grobkörnige Schmiedeeisen fast immer bei der Bearbeitung eine fasrige oder hackige Structur an und, wenn dies nicht geschieht, zeigt es nichtsdestoweniger einen hackigen Bruch, wenn es langsam gebrochen wird, weil dabei die weichen Körner gewaltsam in die Länge gezogen werden. Stahl wird dagegen durch Bearbeitung nur feinkörniger und dichter und verleugnet auch diese Structur niemals im Bruche.

Zwischengeartete Eisencarburete zeigen sich um so hackiger im Bruche, je niedriger sie carburirt sind. Jedenfalls hängt die Korngrösse und überhaupt die mehr oder minder deutliche Körnigkeit mit dem Grade der Carburirung zusammen. Denn, wenn man auch annimmt, wie in neuerer Zeit gewöhnlich angenommen wird, dass eingemengte Schlacke die Faserbildung entweder veranlasst oder doch bedeutend begünstigt, so ist andererseits doch nicht zu leugnen, dass ein niedrig carburirtes, weiches Korn sich leichter in die Länge zieht, als ein hochcarburirtes hartes, und dass in geschmolzenen Materialien um so mehr Schlacke zurückbleibt, je schwerer schmelzbar, d. i. je niedriger carburirt sie sind. Man sieht, dass sich in allen Fällen der Einfluss der Carburirungsstufe geltend machen muss.

Dass das zweite der beiden wichtigsten Erkennungsmerkmale des Stahles, nämlich die Härtungsfähigkeit, hauptsächlich vom Gehalte an gebundenem Kohlenstoffe abhängt, darüber sind, soviel bekannt, von neueren Hüttenleuten niemals Zweifel erhoben worden. Die Härtung hängt jedoch ausserdem von dem Grade der Erhitzung ab. Man kann auch Schmiedeeisen oberflächlich härten, wenn man es weissglühend in kaltes Wasser taucht. Es finden auch hier, wie bei allen anderen Eigenschaften der Eisencarburete allmälige Uebergänge Statt, welche von dem Grade der Carburirung abhängen.

Aus allem Obigen leuchtet ein, dass die Gelehrten und Praktiker bisher über den Begriff von Stahl aus dessen Unterscheidung vom Schmiedeeisen im Wesentlichen einig waren. Man anerkannte

als Schmiedeeisen ein schmiedbares Eisencarburet mit weniger als etwa $^1/_2$ p. c. carburirender Substanzen, durch Bearbeitung fasrig werdend, nicht härtbar bei Rothgluth,

als Stahl ein schmiedbares Eisencarburet mit etwa $^1/_2$—2 p. c. carburirender Substanzen, durch Bearbeitung feinkörnig werdend, härtbar bei Rothgluth.

Schon die weiten hierbei angegebenen Grenzen der Carburirung deuten an, dass zwischen beiden Materialien ein ganz allmäliger Uebergang Statt findet, und dass es deshalb Eisencarburete geben muss, welche Zwischenstufen darstellen und welche man theils Schmiedeeisen, theils Stahl benennen kann, wenn man es nicht etwa vorzieht, denselben besondere Namen beizulegen. Allein, sowie zwischen bituminöser Steinkohle und Anthracit sich alle möglichen Uebergänge in der Natur vorfinden und dennoch Steinkohle von Anthracit zu unterscheiden ist und unterschieden wird; sowie die blaue Farbe ganz allmälig in die grüne übergeht und dennoch blau eben blau bleibt und grün grün, ebenso sind auch Stahl und Schmiedeeisen, obgleich durch Uebergänge verbunden, dennoch in ihren bestimmter ausgeprägten Varietäten streng von einander geschieden, wenn sich auch scharf abgrenzende Definitionen für beide ebenso wenig geben lassen und ebenso wenig nöthig sind als bei Steinkohle und Anthracit, als bei grün und blau. Das Vorhandensein von unbestimmbaren Uebergangsformen kann also keinen genügenden Grund abgeben für Veränderung der bisherigen Begriffe, eine Veränderung, welche eine unsägliche Verwirrung in der Industrie, in der Wissenschaft, insbesondere aber in der technischen Literatur auf lange Zeit hervorbringen müsste.

Die eisenhüttenmännische Nomenclatur, wie sie sich gegenwärtig darstellt, scheint einer Aenderung keineswegs zu bedürfen, vielmehr in einer ziemlich befriedigenden Lage zu sein.

Die Theoretiker wissen was Stahl ist und was Schmiedeeisen, und die Praktiker vermögen beide durch höchst einfache Mittel von einander zu unterscheiden. Die zwischen Stahl u. Schmiedeeisen in der Mitte liegenden Eisencarburete werden jetzt in grossem Maassstabe dargestellt und verwendet. Sie haben die Berechtigung Namen zu erhalten und sie haben bereits durch die Fabrikanten solche Namen erhalten, gegen die sich auch von wissenschaftlicher Seite nichts Erhebliches einwenden lässt, wie Feinkorn, Puddelstahl, Bessemerstahl etc. Das die Fabrikanten ihren zwischenartlichen Erzeugnissen meist lieber den Namen „Stahl" beilegen als den Namen „Eisen", liegt in der Natur der Sache, da man im gewöhnlichen Leben sich daran gewöhnt hat, Stahl für etwas Besseres anzusehen, als Schmiedeeisen, und die stahlartigen Eisensorten auch für die Zwecke, wozu sie verwendet werden, wirklich besser sind. Weitaus die meisten Puddel-, Bessemer-, Martin- etc. Stahle be-

sitzen bei jedem Grade der Bearbeitung eine durchaus körnige stahlartige Structur. Wenn viele davon statt $^1/_2$ nur $^1/_3$ p. c. carburirende Substanzen enthalten und wenn die meisten statt bei Rothgluth erst bei Gelbgluth sich härten lassen, so deuten diese Abweichungen eben ihre Zwischenstellungen an. Sie nähern sich dafür in anderen Eigenschaften, wie z. B. Elasticität und Festigkeit, mehr dem Stahl. Die Zwischenstellung dieser Erzeugnisse ist in ihren Benennungen dadurch genügend angedeutet, dass man die Wörter „Puddel", „Bessemer" etc. dem Worte „Stahl" beisetzt.

Wenn man durch den Bessemer- und andere Processe mit besonderer Kunst und Vorsicht auch solche Producte darstellen kann, welche dem Schmiedeeisen in jeder Beziehung näher stehen als dem Stahle, so scheint selbst dies kein genügender Grund zu sein, die von den Fabrikanten bevorzugten gemeinsamen Namen zurückzuweisen.

Die seltene Darstellung derartiger Producte zeigt, dass sich die betreffenden Processe dazu nicht besonders eignen. Ueberhaupt darf die Wissenschaft der Praxis gegenüber in solchen Dingen nicht allzu pedantisch verfahren und hat es bisher nicht gethan. Man findet in den neueren Lehrbüchern und Schriften z. B. den Namen „Bessemer-Stahl", dem früher in England beliebten „Bessemer-Metall" allgemein vorgezogen. Es ist dies eine im Ganzen harmlose Verwilligung, welche die Wissenschaft der Praxis gemacht hat. Da überdies das Wort „Metall" in dieser Verbindung etwas zu unbestimmt klingt und zu Unklarheiten führen könnte, so hat auch die Wissenschaft durch diese Nachgiebigkeit gewonnen.

Aus ähnlichen Gründen wie den soeben entwickelten ist auch nicht viel dagegen einzuwenden, dass man die allermeisten oder gar alle geschmolzenen schmiedbaren Eisencarburete als Stahl bezeichnet, vorausgesetzt, dass man sie durch Beisätze näher charakterisirt. Denn alle diese geschmolzenen Carburete neigen sich entschieden zu körniger Structur und stahlartigem Ansehen, und haben nach der Bearbeitung meist eine etwas grössere Festigkeit und grössere natürliche Härte als die entsprechenden nicht geschmolzenen, wenn sie auch oft nur schwierig härtungsfähig sind.

Für alle diese Zwischenarten einen gemeinschaftlichen Ausdruck in die Wissenschaft einzuführen, vorausgesetzt, dass man einen passenden finden kann, würde die Nomenclatur in schätzenswerther Weise bereichern. Allein die Definitionen würden hierdurch kaum an Schärfe gewinnen, weil man sodann die Definitionsgrenzen zwischen dem neuen Begriffe und „Stahl" einerseits, und zwischen dem neuen Begriffe und „Schmiedeeisen" andererseits eben so wenig genau durch Zahlen oder sonstwie festsetzen könnte, als man jetzt diejenigen zwischen den Begriffen „Schmiedeeisen" und „Stahl" zu bestimmen vermag. Dass dies auch nicht nöthig ist, wurde oben gezeigt.

Nachdem Vf. im Vorstehenden den jetzigen Zustand unserer Nomenclatur, wie er sich in naturgemässer Weise von selbst entwickelt hat, darzulegen versucht hat, will er nun näher betrachten, in welcher Weise einige neuere Metallurgen diese Nomenclatur zu verändern bestrebt sind.

Sie wollen nämlich den Begriff von Stahl beschränken auf solche schmiedbare Eisencarburete, welche durch den flüssigen Aggregatzustand hindurchgegangen sind, also in der Hauptsache auf den Tiegelstahl, den Bessemerstahl und den Martinstahl. Diese Erzeugnisse hat man bisher meist unter der gemeinsamen Bezeichnung „Gussstahl" zusammengefasst und es ist nicht begreiflich, weshalb man hiermit nicht sollte zufrieden sein. Durch die gewünschte Veränderung würde das Wort „Gussstahl" überflüssig, während gleichzeitig für die härtungsfähigen Eisencarburete eine neue gemeinsame Bezeichnung geschaffen werden müsste, da die Praxis eine solche nicht entbehren kann. Die Neuerung erscheint in dieser Beziehung als eine zwecklose Wortklauberei.

Auch ist nicht einzusehen, weshalb man gute, in ihren Eigenschaften von den Gussstahl-Arten kaum zu unterscheidende Erzeugnisse, wie Puddelstahl und Herdstahl, von der Bezeichnung „Stahl" ausschliessen möchte. Man denke sich ein Stück jenes als trefflich bekannten kärnthnerischen Herdstahles, körnig, gleichförmig, härtbar, von grosser Elasticität und hoher absoluter Festigkeit. Die neue Definition nennt dies nicht mehr Stahl, sondern Schmiedeeisen, und wirft es somit zusammen mit einer Reihe von faserigen, nicht härtbaren Carbureten von verhältnissmässig sehr geringer Tragkraft. Schmilzt man aber das erwähnte Stahlstück in einem Tiegel und hämmert es sodann, bis es seine frühere Dichtigkeit und Korngrösse wieder erlangt hat, so soll dasselbe Stück, welches also physikalisch und bei einiger Vorsicht im Wesentlichen auch chemisch dieselben Eigenschaften besitzt, die es vorher besass, nunmehr erst nach der neuen Definition „Stahl" heissen. Man sieht, dass diese Definition willkürlich Ungleichartiges zusammenwirft, Gleichartiges trennt, ohne Zweck und ohne Vortheil.

Genau betrachtet ist die „neue Definition" gar keine Definition. Denn sie giebt nicht das Wesen des Gegenstandes an, sondern nur die Art seiner Fabrication. Durch ihre Annahme würde es in vielen Fällen unmöglich werden, Stahl vom Eisen durch bestimmte Merkmale zu unterscheiden. Nicht einmal der Chemiker könnte dies. Man müsste hierzu meist die Entstehungsgeschichte des zu bestimmenden Stückes kennen. Stücke, deren Geschichte man nicht kennt, könnte man grossentheils gar nicht benennen und die Unterscheidung zwischen Eisen und Stahl würde sich bald verwirren und verwischen.

Ferner kan man fragen, ob man, selbst für den Fall, dass es wünschenswerth und erreichbar wäre, die neue Definition in die Wissenschaft einzuführen, glaubt hoffen zu dürfen, dass auch der Praktiker dieselbe annehmen würde? Glaubt man wirklich, es erreichen zu können, dass die kärnthnerischen Herdstahl- und die rheinischen Puddelstahl-Fabrikanten aufhören, ihre vortrefflichen Erzeugnisse „Stahl" zu nennen?

Die neue Definition würde die metallurgische Wissenschaft in einen Zwiespalt mit der Praxis versetzen, welcher Zwiespalt der Praxis sicherlich weniger schädlich wäre, als der Wissenschaft.

Allerdings zieht die neue Definition eine scharfe Grenze zwischen Stahl und Eisen, was die alte nicht vermag. Allein die so gezogene Grenze bietet keinen anderen Vortheil als den, eine pedantische und äusserlich glatte, innerlich aber unnatürliche und praktisch werthlose Classificirung der Eisencarburete in den Lehrbüchern zu ermöglichen, einen Vortheil von höchst zweifelhafter Natur selbst für die Wissenschaft.

Man stelle sich vor, es würde einem Geologen einfallen, dass die Grenze zwischen Anthracit u. Steinkohle nicht genau zu bestimmen ist und daher diese beiden Substanzen nicht scharf definirt werden können, und er würde deshalb vorschlagen, alle kohligen Substanzen, die sich in der Steinkohlenformation vorfinden, ohne Rücksicht auf ihre Beschaffenheit und Eigenschaften als „Steinkohle", und diejenigen, welche sich in den älteren Formationen finden, als „Anthracit" zu bezeichnen. Gesetzt, ein solcher Vorschlag würde von der Wissenschaft angenommen, was wäre die Folge? Wahrscheinlich würde sich die Praxis sträuben in eine solche Veränderung einzustimmen. Würde sie es aber versuchen, so müsste sie für das, was bisher Anthracit genannt wurde, nothwendig einen neuen Namen einführen, da es eben einmal etwas von der Steinkohle Verschiedenes und verschieden Verkauftes und verschieden Gebrauchtes ist. Die Anerkennung jener wissenschaftlichen Unterscheidung würde eine vollkommen illusorische sein. Man hätte allerdings eine bestimmte scharfe Grenze zwischen den Begriffen von Steinkohle und Anthracit. Allein diese Grenzen können in keiner Weise verwerthet werden. Sie wäre nutz- und zwecklos.

Um noch ein derartiges Beispiel zu geben, sei der Fall gesetzt, weil man die grüne Farbe von der blauen nicht scharf abgrenzen und keine von beiden scharf definiren kann, es schlüge Jemand vor, diese Farbe nur dann „grün" zu nennen, wenn sie sich an vegetabilischen Stoffen findet, in allen anderen Fällen „blau". Da wäre wiederum eine scharfe Grenze festgestellt. Allein der glückliche Finder dieser Grenze würde zweifelsohne — ausgelacht. Denn Undank ist nun einmal der Welt Lohn!

Kurz, es ist dem Vf. ein Räthsel, wie sich Metallurgen von Bedeutung und Ruf jemals in eine ernstliche Erwägung dieser „neuen Definition" des Stahles haben einlassen können.

Halten wir, so lange nicht zweckmässigere Vorschläge gemacht werden, am Bestehenden fest! Nennen wir Schmiedeeisen was Schmiedeeisen, Stahl was Stahl ist! Ueberlassen wir es den Fabrikanten, ihre zwischenartlichen Erzeugnisse zu nennen, wie es ihnen beliebt, und fahren wir fort, die so von der Praxis geschaffenen Benennungen, sofern sie nicht wissenschaftlichen Grundsätzen oder Thatsachen absolut widersprechen, dankbar anzunehmen, anstatt unsererseits der Praxis neue Bezeichnungen und neue Begriffe aufdrängen zu wollen. (B.- u. Hüttenm.-Z. **35**. 360.)

Technische Notizen.

Warnung vor dem Gebrauche von Cylindern aus Hartglas bei Sicherheitslampen, von Gurlt. Die sogen. unzerbrechlichen Lampencylinder aus Hartglas, welche seit längerer Zeit im Handel vorkommen, sind zwar gegen mechanische Stösse sehr wenig empfindlich, springen aber nicht selten nach dem Auslöschen der Lampe unter heftigem Knalle. Es ist einleuchtend, dass diese Eigenschaft das Hartglas zu Sicherheitslampen ganz unbrauchbar macht. Gut gekühlte dicke Glascylinder werden allein die nöthige Sicherheit gewähren, indem sie noch keine Gefahr verursachen, selbst wenn sie einen Sprung haben. (Metallarb.: Ind.-Bl. **14**. 9.)

Antimonerze der Insel Chios, von X. Landerer. Im nördlichen Theile der Insel Chios finden sich in sedimentären Gesteinen (Sandstein und Kieselschiefer) zahlreiche, Grauspiessglanz führende Gänge von $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Mtr. Mächtigkeit, welche leicht mit Stollenbetrieb abgebaut werden. Die Nähe des Meeres erleichtert die Verfrachtung und ihren Transport nach Liverpool. Die Tonne Erz mit 44 p. c. Antimon wird mit 6 Pfd. Sterl. bezahlt. Die türkische Regierung hat vor Kurzem einer griechischen Gesellschaft eine Concession auf 99 Jahre zur Ausbeutung dieser Antimonerze ertheilt. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **35**. 407.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 6. Chemisches 7. Februar 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Lippich, Ueber die *Lichtabsorption in Flüssigkeiten.* (Wien. Sitzungsber.; Ztschr. anal. Chem. **15.** 434.)

H. E. Roscoe und **F. E. Thorpe,** Ueber die *Absorptionsspectren von Brom und Chlorjod.* (Philos. Magaz. [5] **2.** 466.)

R. Pictet, Ueber eine *Schwefligsäure-Eismaschine.* Vf. benutzt als Verdampfungsflüssigkeit flüssige schweflige Säure (Schwefligsäureanhydrid), die leicht und billig zu beschaffen ist und noch bei — 10° etwas mehr als 1 Atmosphäre, bei + 35° nicht mehr als 4 Atmosphären Dampfspannung besitzt. Von zwei Röhrenkesseln dient der eine als Verdampfungs-, der andere als Condensationsraum. Eine Pumpe evacuirt den ersten u. comprimirt die gebildeten Dämpfe in dem zweiten Kessel, ein durch einen gehörig gestellten Hahn passend verengtes Rohr lässt die condensirte Flüssigkeit aus dem zweiten Kessel continuirlich nach dem ersten zurücklaufen. Durch die Röhren des ersten Kessels circulirt Salzwasser, das zur Uebertragung der Kälte auf die eigentlichen Gefriergefässe dient; durch die Röhren des zweiten Kessels läuft das Kühlwasser. Die schweflige Säure greift weder die Metalltheile der Maschine an, noch löst sie die als Schmiermittel benutzten Fette auf; für den Pumpenkolben ist gar kein Schmieren erforderlich; für diesen dient die schweflige Säure selbst als Schmiermittel. Die oben angegebenen Grenzen der Dampfspannung schliessen sowohl ein Eindringen atmosphärischer Luft durch kleine Undichtheiten, wie es bei den Aethermaschinen vorkommt, als auch ein Anwachsen des Druckes zu einer gefährlichen Höhe, wie es bei den Ammoniakmaschinen vorkommen kann, aus. Die Pictet'schen Maschinen sollen das Eis zu 10 Frcs. pro 1000 Kilo liefern. (Deutsche Ind.-Ztg.; Ind.-Bl. **13.** 443.)

H. C. Bolton, *Trichter zum Filtriren bei höherer Temperatur.* Diesen soll man sich nach dem Vf. in einfachster Weise dadurch herstellen, dass man mittels eines Kautschukringes einen kleineren Glastrichter in einen grösseren einsetzt, so dass der Rand des kleineren ungefähr $^1/_2$ Cmtr. über den des äusseren hervorragt. Der Zwischenraum zwischen beiden soll mit Wasser oder für höhere Temperaturen mit einer Salzlösung zum grösseren Theile gefüllt und durch Einleiten von Dampf mittels eines Glasrohres erhitzt werden. (Amer. Chem. **5.** 397; Ztschr. anal. Chem. **15.** 446.)

2. Allgemeine Chemie.

W. Leube, Ueber die *Verwendung der comprimirten Luft zur Filtration von Flüssigkeiten.* Vf. theilt Beobachtungen über die hierdurch erzielte Beschleunigung der Filtrationsarbeit mit, bespricht auch eine Combination dieser Methode mit der Aspiration durch die Wasserluftpumpe. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 92.)

K. Heumann, Beiträge zur *Theorie leuchtender Flammen.* Ueber die Natur des licht-

gebenden Stoffes in leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen. (Ann. Chem. **184.** 206; C.-Bl. 1876. 801.)

Berthelot, Untersuchungen über den *Aldehyd.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 174; C.-Bl. 1876. 170.)

R. Pictet, Anwendung der mechanischen Wärmetheorie zum *Studium der flüchtigen Flüssigkeiten.* Einfache Relationen zwischen den latenten Wärmen, den Atomgewichten u. den Dampfspannungen. (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 180.)

Berthelot, Thermochemische Untersuchungen über die *Bildung der Aether:* 1. *Verbindung der Kohlenwasserstoffe mit den Wasserstoffsäuren.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 292; C.-Bl. 1876. 185.) — 2. *Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe.* (Ibid. 297; C.-Bl. 1876. 187.) — 3. *Einwirkung des Schwefelsäurehydrates auf Alkohole.* (Ibid. 307; C.-Bl. 1876. 202.) — 4. *Einwirkung der Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe und Alkohole.* (Ibid. 316; C.-Bl. 1871. 513 etc.) — 5. Thermische Untersuchungen über die *Bildung der Alkohole* und über die *Aetherification.* (Ibid 328; C.-Bl. 1876. 297.) — 6. Ueber die *Bildung der Aether.* (Ibid. 338; C.-Bl. 1876. 313.) — 7. Ueber die *Aether der Wasserstoffsäuren.* (Ibid. 346.) — 8. Ueber die *Bildung der Amide.* (Ibid. 348.)

3. Anorganische Chemie.

Ad. Wurtz, Ueber die *Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze.* Vf. hat früher zahlreiche phosphorigsaure und unterphosphorigsaure Salze analysirt und daraus verschiedene Schlussfolgerungen abgeleitet, die damals neu waren und auch heute noch zum Theil Beachtung finden. Die Analysen der phosphorigen Säure und ihrer Salze hatten zu der Annahme geführt, dass die zweibasische phosphorige Säure, wie man sich damals ausdrückte, 1 Aeq. Constitutionswasser enthalte, welches unfähig sei, durch 1 Aeq. Base ersetzt zu werden, und hatte Vf. diese Thatsache in der Weise interpretirt, dass er die Säure nicht als eine reine und einfache Verbindung von Phosphor und Sauerstoff, sondern gewissermaassen als Phosphorsäure auffasste, deren 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff vertreten sei. In ähnlicher Weise würde danach die unterphosphorige Säure zu betrachten sein:

$PO_5 + 3HO$	$P(HO_4) + 2HO$	$P(H_2O_2) + HO$
Phosphorsäure	Phosphorige Säure	Unterphosphor. Säure

Später, namentlich durch die Untersuchungen über die Milchsäure, war der Unterschied von basischem und alkoholischem Wasserstoffe in die Wissenschaft eingeführt worden und hiernach glaubte Vf. annehmen zu können, dass die phosphorige Säure, welche von dem Phosphortrichlorid derivirt, alkoholisches Hydroxyl enthalte, wonach sie mit der Milchs. und der Salicylsäure zu vergleichen wäre. Die hierauf bezüglichen Untersuchungen Menschutkin's waren in des Vf's. Laboratorium ausgeführt worden, um dieser Ansicht eine experimentelle Stütze zu geben (1865. 183. 1102). Nach der ersten Hypothese von Wurtz wäre also der Wasserstoff direct mit dem Phosphor verbunden, nach der zweiten aber enthalte die phosphorige Säure dreiwerthigen Phosphor, welcher mit 3 Gruppen Hydroxyl verbunden ist, und von diesen verhalte sich das eine wie das alkoholische Hydroxyl in der Milchsäure. Die erste Hypothese ist neuerlich durch die Untersuchungen von Michaelis u. anderen Chemikern in eine neue Form gebracht worden, nach welcher die phosphorige Säure fünfwerthigen Phosphor enthält, welcher mit 1 Atom Wasserstoff 1 At. Sauerstoff u. 2 At. Hydroxyl verbunden ist. Hiernach stehen folgende beiden Ansichten über die Constitution der phosphorigen Säure nebeneinander:

$$\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \gtrless \overset{v}{P} < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \qquad \text{und} \qquad \overset{iii}{P} < \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$$

Vf. erhebt auf beide Formeln Prioritätsansprüche, auf deren Begründung wir verweisen.

Phosphorigsaures Calcium. Man stellt dieses Salz durch Neutralisation von phosphoriger Säure durch Ammoniak und Fällung der Lösung durch Chlorcalcium dar. Die Fällung führe man in mehreren Fractionen aus und beseitige die ersten, welche kleine Mengen von Phosphat enthalten können. Um das Salz zu analysiren, löst man es in Essigsäure und fällt den Kalk durch oxals. Ammoniak in bekannter Weise. Der Wasserstoff wird durch Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmt. Das Salz ist sehr schwierig zu trocknen. Bei 205° verliert es langsam sein ganzes Wasser. Die Analyse ergab die Formel $PHCaO_3$

Neutrales phosphorigsaures Barium wurde durch Wechselzersetzung aus dem vorigen Salze erhalten. Es bildet ein weisses Pulver, welches sein Wasser nur langsam und erst über 205° völlig abgiebt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $PHBaO_3$.

Saures phosphorigsaures Barium wird erhalten durch Behandlung des neutralen Salzes mit einer zur vollständigen Auflösung ungenügenden Menge phosphoriger Säure, Filtriren und langsames Eintrocknen über Schwefelsäure. Das Salz setzt sich in Form harter Körner

und biegsamer verfilzter Nadeln an. Im Vacuum getrocknet giebt es bei 100—110° Wasser ab und entspricht dann der Formel $P_2H_4BaO_6$. Das bivalente Barium sättigt also 1 Atom Wasserstoff in 2 Mol. phosphoriger Saure, $P(OH)_2O—Ba—O(HO)_2P$. (C. r. **83**. 937.)

F. Pisani, Ueber ein *künstlich dargestelltes krystallisirtes Bariumsilicat*. Vf. hatte in einer Glasflasche, in welcher sehr lange Zeit Barytwasser aufbewahrt worden war, einen Absatz sehr gut ausgebildeter durchsichtiger Krystalle beobachtet, welche dicht an den Glaswänden hafteten. Diese Krystalle erwiesen sich als ein wasserhaltiges Bariumsilicat und gehörten dem orthorhombischen Systeme an. Seitdem er hierdurch auf diese Erscheinung aufmerksam geworden, hat er sie später noch mehrmals zu beobachten Gelegenheit gehabt. In allen Fällen zeigten die Krystalle dieselbe Form. Die einzige Bedingung ihrer Entstehung scheint die zu sein, dass das Barytwasser hinreichend lange mit dem Glase in Berührung bleibt, ohne dass letzteres geöffnet wird. Die Analyse ergab die Zusammensetzung

$$\dot{B}a_3\ddot{S}i_2 + 2\dot{H} \text{ oder } \dot{B}a\ddot{S}i + 2\dot{B}a\dot{H}.$$

(C. r. **83**. 1056.)

4. Organische Chemie.

Ad. Wurtz, Ueber ein *Polymeres des Aethylenoxydes*. Aethylenoxyd, welches in einem verschlossenen Gefässe sich selbst überlassen war, hatte sich nach Ablauf eines Jahres in eine feste trockne, weisse krystallinische Masse verwandelt, welche bei 56° schmolz. Im Röhrchen erhitzt verflüchtigt sich dieselbe vollständig, obgleich schwierig und unter theilweiser Zersetzung und Ausstossung scharf riechender Dämpfe. Die Dämpfe condensiren sich wieder zu einer halbfesten Masse. Der weisse Körper ist neutral, ohne besonderen Geschmack, sehr löslich in Wasser u. Alkohol. Die Lösungen hinterlassen beim Abdampfen eine weisse Masse. In kaltem Aether ist der Körper wenig löslich, in heissem etwas mehr und scheidet sich beim Erkalten daraus wieder ab; nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibt eine weisse warzige leichte Masse. Diese verwandelt sich an der Luft in einen Syrup, welcher schliesslich in eine Masse weisser verworrener Krystalle übergeht. Die wässerige Lösung reducirt Kupferlösung nicht. Diese Substanz besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Aethylenoxyd und scheint ein Polymeres desselben zu sein. Möglichen Falls bildet sie sich in Folge eines ähnlichen Processes, welcher zur Entstehung des Aldols führt, doch unterlässt Vf. hierüber eine bestimmte Ansicht auszusprechen, weil es ihm noch nicht gelungen ist, die Verbindung direct zu erzeugen. (C. r. **83**. 1141.)

A. Müntz und **E. Aubin**, Untersuchungen über den *Mannit* in Bezug auf seine optischen Eigenschaften. (C. r. **83**. 1213.)

P. Hunäus, Beiträge zur Kenntniss der *Citronensäure* und *Aconitsäure*: Citronensäuretrimethyläther, Acetylcitronensäuretrimethyläther, Monochlortricarballylsäuretrimethyläther; Versuche zur Darstellung der Aethylcitronensäure. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1749.)

W. Heintz, Ueber die *durch Hydrogenisation des Di- und Triacetonamins entstehenden Alkoholbasen*. Alkoholbasen, d. h. solche Körper, welche sowohl die Amid- als auch die Hydroxylgruppe an Kohlenstoffatome gebunden enthalten, sind in der aromatischen Reihe leicht darzustellen, in der fetten Reihe dagegen weniger. Ein Weg zur Darstellung solcher Basen schien durch die Existenz von Ketonbasen, wie das Di- und Triacetonamin, dargeboten zu sein, welche voraussichtlich durch Hydrogenisirung in jene übergeführt werden können. In der That hat der Versuch diese Voraussetzung gerechtfertigt. Durch Behandlung mit Natriumamalgam des in alkoholischem Ammoniak gelösten salzsauren Di- resp. Triacetonamins wurden zwei Basen erhalten, welche Vf. Diaceton- resp. Triacetonalkamin nennt. Diese Namen sollen andeuten, dass die Ketonbasis in eine Alkoholbasis übergegangen ist. Das *Diacetonalkamin* ist eine farblose bei 174—175° siedende Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich ist. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_{15}NO$. Es riecht schwach ammoniakalisch und etwas an Mesityloxyd erinnernd. Der Geschmack ist laugenhaft, etwas aromatisch, später stechend. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur so flüchtig, dass ein ihm genäherter mit verdünnter Salzsäure benetzter Glasstab starke Nebel bildet. Von dieser Basis wurden verschiedene Salze gewonnen: das salzsaure Diacetonalkaminplatinchlorid, das salzsaure Diacetonalkamin, das neutrale oxalsaure, das saure oxalsaure und das kohlensaure Diacetonalkamin. — *Triacetonalkamin*. Dieses entsteht als Hauptproduct bei der Hydrogenisirung des Triacetonamins in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam. Es scheidet sich aus seiner ätherischen Lösung in Krystallen ab, deren Form nicht genau erkannt werden konnte, aber die wahrscheinlich dem tetragonalen Systeme angehören; schmeckt schwach süsslich, später schwach brennend, ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, verbreitet aber beim Erwärmen einen schwachen Geruch; es schmilzt ohne Zersetzung bei 128,5°, sublimirt aber schon vor dem Schmelzen bei 100° langsam. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{19}NO$. Von dieser Base wurden dargestellt: das salzsaure Salz und die salzsaure Platinchloridverbindung. — *Pseudotriacetonalkamin*. Neben der vorigen Base entsteht bei der Hydrogenisation noch eine zweite Base von gleicher Zusammensetzung, welche in Aether sehr schwer

löslich ist und dadurch leicht von jener getrennt werden kann. Sie bildet ein sehr gut krystallisirtes Platindoppelchlorid, dessen Krystallgestalt genau bestimmt werden konnte. Ueber ihre Entstehung spricht sich Verf. dahin aus, dass wahrscheinlich das Triacetonamin etwas von dem Isotriacetonamin (1875. 805) enthalten haben mag, und dass jene Base möglichenfalls das Hydrogenisationsproduct des letzteren ist. Sie würde dann passend *Isotriacetonalkamin* zu nennen sein. Allein Vf. hält es doch nicht für ganz wahrscheinlich, dass eine im freien Zustande und in ihren Verbindungen so schwer lösliche Base aus einer so ausserordentlich leicht löslichen wie das Isotriacetonamin durch einfache Aufnahme zweier Wasserstoffatome entstehen kann. Darum nennt er sie vorläufig Pseudotriacetonalkamin. — Nachdem nun diese Basen und einige Verbindungen derselben bekannt geworden sind, wird es eine weitere Aufgabe sein, die Alkoholeigenschaften derselben aufzufinden. (Ann. Chem. **183**. 290.)

F. A. Abel, Ueber die *Zusammensetzung der Schiessbaumwolle.* Bemerkung in Bezug auf die Mittheilung von Champion und Pellet: C.-Bl. 1876. 739. (C. r. **83**. 1011.)

Wilgerodt, VII. Einwirkung des *α-Dinitrochlorbenzols auf Acetamid. Darstellung des Orthoparanitranilins*, $H_2N-C_6H_3(NO_2)_2$. Forts. von 1876. 710. Acetamid und α-Dinitrochlorbenzol wurden mit Magnesia usta und Alkohol in eine Röhre eingeschlossen und 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Die Umsetzung war eine sehr unvollständige. Ein grosser Theil des α-Dinitrochlorbenzols wurde in Substanz wieder gewonnen; ausserdem konnte aber Dinitranilin, Magnesiumchlorid und Essigäther nachgewiesen werden, und hiernach scheint der Process in folgender Weise zu verlaufen:

$$2.CH_3-CONH_2 + 2C_6H_3(NO)_3Cl + 2C_2H_5OH + MgO =$$
$$2.CH_3-COOC_2H_5 + 2C_6H_3(NO)_2NH_2 + MgCl_2 + H_2O.$$

Diese Versuche zeigen, dass das Acetamid weit schwieriger als das Oxamid mit dem α-Dinitrochlorbenzol umzusetzen ist.

VIII. Einwirkung des *α-Dinitrochlorbenzols auf Carbamid. Darstellung des bei* 180 *bis* 181° *schmelzenden Dinitranilins.* Diese Substanzen wirken unter Zusatz von wässrigem Alkohol bei 150° nach folgender Gleichung aufeinander ein:

$$H_2N-CO-NH_2 + C_6H_3(NO)_3Cl + H_2O = (NH_4)Cl + CO_2 + C_6H_3(NO)_2NH_2.$$

Es entsteht also neben Chlorammonium und Kohlensäure Dinitranilin. Wurde statt des Alkohols Wasser mit eingeschlossen, so verlief die Reaction in demselben Sinne. Wenn man dagegen das Wasser gänzlich vermeidet u. nur absoluten Alkohol anwendet, so nimmt dieser an der Umsetzung Theil und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Reaction im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

$$2NH_2-CO-NH_2 + 2C_6H_3(NO)_3Cl + 4C_2H_5OH =$$
$$CO_2 + (NH_4)_2CO_3 + 2C_6H_3(NO)_2NH_2 + (C_2H_5)_2O + 2C_2H_5Cl.$$

Endlich brachte Verf. die genannten beiden Körper ganz für sich zur Einwirkung und auch hier wurde die Bildung von Dinitranilin nachgewiesen. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1717.)

A. Michael und **Th. H. Norton**, Ueber die *Darstellung und Eigenschaften des Trijodresorcins.* (Ber. Chem. Ges. **9**. 1752.)

H. Brunner, Ueber die *Einwirkung von Silbernitrit und Kaliumnitrit auf Chlorbenzyl; Einwirkung von Silbernitrat auf Chlorbenzyl.* Hierüber macht Vf. nur eine kurze vorläufige Mittheilung, welche veranlasst worden ist durch die Notiz von Renesse: C.-Bl. 1876. 806. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1744.)

O. Fischer, Ueber die *Phtaleïne von tertiären aromatischen Basen.* Das Dimethylanilin verhält sich in Bezug auf die von Baeyer entdeckte Phtaleïnreaction genau wie Phenol, indem es ein Phtaleïn giebt, welches dem Phtaleïn des Phenols entspricht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_4OH\\COC_6H_4OH\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_4N(CH_3)_2\\COC_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

Phtaleïn des Phenols — Phtaleïn des Dimethylanilins.

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln (Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink) auf ein Gemisch von Dimethylanilin u. Phtalsäureanhydrid oder -chlorid. Von dieser Verbindung wurden dargestellt ein salzsaures Salz, zwei Platindoppelsalze, zwei Pikrate. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1753.)

Wilh. Thörner, Ueber einige *Derivate des Paratolylphenylketons.* Die vorliegenden Mittheilungen haben den Zweck, nähere Aufschlüsse über die Isomerie der beiden Pinakoline $C_{26}H_{24}O$ zu geben, welche Vf. bei seiner letzten Untersuchung (1876. 422) erhalten hat. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1738.)

O. Witt, Ueber *Phenylendiamin.* Dieses wird durch Einwirkung reducirender Substanzen auf Dinitrobenzol dargestellt und als brauner Farbstoff unter dem Namen *Vesuvin* benutzt. Man kann es aus seiner Lösung in Form eines krystallinischen Chlorhydrates gewinnen, nachdem man den Kalk durch Oxalsäure beseitigt hat. Destillirt man dieses

Chlorhydrat mit Kalk, so geht das freie Phenylendiamin über. Es ist eine farblose krystallinische Substanz, welche sich an der Luft bald dunkel färbt. Vf. hat das Diacetylderivat und von diesem wiederum mehrere Bromderivate dargestellt. (Chem. N. **34.** 256.)

Alb. Atterberg, Ueber die *Constiution einiger Naphtalinverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1734.)

Alb. Atterberg, Ueber einige *aus den α- und β-Dinitronaphtalinen dargestellte Naphtalinderivate*: Nitro- und Dinitro-γ-Dichlornaphtalin, Zinndoppelsalz des Chlornaphtylamins, Chlornaphtylaminhydrochlorat, Chlornaphtylaminsulphat, freies Chlornaphtylamin, ζ-Dichlornaphtalin u. δ-Trichlornaphtalin. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1730.)

A. H. Church, Ueber *Coleïn.* Dies ist der Farbstoff aus den Stengeln und Blättern von Coleus Verschafellii und wird durch Extraction derselben mit Alkohol, der schwach durch Schwefelsäure angesäuert ist, Beitigung der letzteren durch kohlens. Baryt und Abdestilliren des Alkohols gewonnen. Verschiedene Methoden zur Reinigung des hierdurch erhaltenen Rückstandes wurden angewendet. Die beste scheint darin zu bestehen, den Rückstand in Alkohol zu lösen, mit Aether zu fällen, wiederum in Alkohol zu lösen, die Lösung in Wasser zu giessen und den dadurch entstehenden Niederschlag wiederholt mit Wasser von 50—60° C. zu waschen. Bei der Analyse erhielt man Zahlen, welche mit der Formel $C_{10}H_{10}O_5$ übereinstimmen. Dies wurde auch durch die Analyse des Bleisalzes, $C_{20}H_{18}PbO_{10}$, bestätigt. Letzteres wurde durch Fällung des Coleïns mit überschüssigem essigsauren Blei in alkoholischer Lösung dargestellt. Es ist dunkel indigfarbig. Das Coleïn ist in Aether unlöslich, in Wasser nur wenig, in Alkohol leicht löslich und giebt damit eine Lösung, welche zuerst carmoisinroth erscheint, dann aber allmälig farblos wird in Folge der Entstehung einer Verbindung zwischen dem Alkohole und dem Farbstoffe. Wenn man die nahezu farblose Lösung abdampft oder eine Säure hinzufügt, so tritt die Carmoisinfärbung wieder auf. Durch allmäligen Zusatz von Ammoniak zu einer Coleïnlösung ändert sich die Farbe successive in Purpurroth, Violet, Indig, Chromgrün und zuletzt in Gelbgrün. Zinnchlorid giebt einen Niederschlag von schön violetter Farbe, wenn man eine stark alkoholische Lösung von Coleïn hinzufügt. Hieran schliesst sich eine Beschreibung der Spectren des Coleïns und seiner Verbindungen. (Chem. N. **34.** 256.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

L. Sohnke, Die *Glimmercombination* von Reusch und das *optische Drehungsvermögen von Krystallen.* (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **8.** 16.)

P. Pichard, *Bildung von kohlensaurem Natrium* durch Einwirkung von Chlornatriumlösung auf Calcium- und Magnesiumcarbonat bei Gegenwart vegetabilischer Substanzen. Durch Untersuchung zahlreicher salzhaltiger Wässer ist Verf. zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Kohlens. Natrium existirt häufig neben Chlorcalcium und Chlormagnesium in Wässern, welche sich in Kalk- und Dolomitgesteinen ansammeln. 2. Das kohlens. Natrium scheint sich hier durch Wechselzersetzung von Chlornatrium und kohlensaurem Calcium resp. Magnesium in Berührung mit organischen Substanzen zu bilden. 3. In der That vollzieht sich diese Reaction, wenn man Seesalz und einen grossen Ueberschuss von kohlens. Calcium mit grünen Blättern in mit Kohlensäure gesättigtes Wasser bringt und im Dunkeln damit stehen lässt. Bei Abwesenheit von organischen Substanzen dagegen tritt sie nicht ein. 4. Die Gegenwart von schwefels. Calcium ist nicht nöthig; im Gegentheile scheint dieses den Effect zu vermindern. 5. Ausser kohlens. Natrium entsteht in den angegebenen Fällen immer noch Ammoniak. (C. r. **83.** 1104.)

J. L. Smith, Untersuchungen über die *Kohlenstoffverbindungen in den Meteoriten.* 1. Einleitung. 2. Aufzählung und Beschreibung der kohlenstoffhaltigen Meteoriten. 3. Der graphitische Kohlenstoff in dem Meteoreisen. 4. Eigenschaften der Graphitnieren. 5. Einwirkung der Wärme. 6. Behandlung mit Aether. 7. Behandlung mit Salpetersäure. 8. Behandlung mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali. 9. Meteorit von Alais. 10. Meteorit von Orgueil. 11. Die Natur des Kohlenwasserstoffes in den graphitischen und kohlenstoffhaltigen Meteoriten. — Dies sind die Haupttheile dieser ausführlichen Untersuchung, über welche schon früher im Einzelnen (1876. 87. 408. 502. 632. 712) kurz berichtet worden ist. Auf die Schlussfolgerungen, welche Verf. daraus zieht, müssen wir verweisen. (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 259.)

7. Analytische Chemie.

E. Schebig, Ueber die *Reinigung des Wasserstoffgases zu analytischen Zwecken.* (J. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 289.)

J. Galley Blackley, Ueber eine *neue Form des Ureometers* für klinische Zwecke. Zur Bestimmung des Harnstoffes nach der Knop'schen Methode mittels unterbromigs. Natrons hat Vf. einen kleinen handlichen Apparat construirt, der sich zwar nicht durch die Genauigkeit seiner Resultate auszeichnet, aber für klinische Zwecke brauchbar sein soll. Da eine

Beschreibung desselben ohne Figur nicht wohl verständlich sein dürfte, verweisen wir auf das Original. (Journ. Chem. Soc. 1876. **2.** 466.)

A. Gawalovski, *Zusammenstellung diverser Filtrirpapiere des Handels.* Vf. giebt von diesen Papieren die Gattung, den Bezugsort, den Preis, das durchschnittliche Gewicht herausgeschnittener Filter, die Aschenproducte, die qualitative Eisenreaction und die Dimensionen nach Länge und Breite an, wodurch eine Vergleichung derselben leicht ist. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 59.)

E. Biltz, *Auffindung der Jodsauerstoffsäuren durch Schwefelwasserstoffwasser u. Stärkelösung in der Salpetersäure.* In dieser Säure können die Sauerstoffs. des Jods vorkommen, die sich bekanntlich mit Schwefelwasserstoff zu Wasser, freiem Schwefel und freiem Jod umsetzen; letzteres wird aber durch den geringsten Ueberschuss von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel in Jodwasserstoff umgewandelt, welcher Stärkelösung od. Chloroform nicht färbt. Es gehören schon relativ bedeutende Mengen Jodsäure dazu, wenn für die zur Untersuchung genommenen kleinen Mengen Salpetersäure ein Tropfen gutes Schwefelwasserstoffwasser nicht schon zu viel sein soll, wenn man ihn mit der Säure mischt. Die ganz ohne Präcision der näheren Bedingungen gegebene Vorschrift der Pharm. Germ. ist daher unsicher und unbrauchbar. Unzweifelhaft sicher ist aber die Schichtprobe (siehe Biltz 1877. S. 9) in folgender Ausführung: Man verdünnt etwa 3 bis 5 Grm. der Salpeters. in einem etwa 1,3 Cmtr. weiten Reagircylinder mit dem gleichen Gewichte Wasser, vermischt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Stärkelösung und lässt einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser vorsichtig auffliessen. Enthält die Salpetersäure auch nur ein Tausendstel Procent Jodsäure, so zeigt sich dennoch ein scharf geschnittener blauer Ring von Jodstärke (besonders deutlich, wenn man durch die Grenzschicht beider Flüssigkeiten hindurch nach einer weissen Wand sieht). Hat man z. B. 5 Grm. solcher Salpetersäure verwendet, worin also 0,00005 Jodsäure, und haben die 10 Grm. Mischung im Reagircylinder etwa 70 Mmtr. Höhe, so wird die Dicke der scharf geschnittenen Jodamylumzone etwa $^1/_6$ Mmtr., das Gewicht derselben 0,025 Grm. betragen. Da die Reaction aber nur dem an dieser Stelle befindlichen Theilchen Jodsäure entspricht, so ist man also auf diese Weise im Stande, ein Zehnmilliontel Gramm Jodsäure deutlich und unzweifelhaft zu sehen. Die Salpetersäure kommt jodsäurefrei im Handel vor, ohne deshalb theurer zu sein, die Probe ist also in dieser Feinheit ganz an ihrem Platze u. muss an die Stelle der jetzigen officinellen treten. (Pharm. Centralh. **17.** 401.)

P. Champion und **H. Pellet,** *Maassanalytische Bestimmung des Arsens.* Das Verfahren beruht auf folgenden Reactionen: 1. Umwandlung des Arsens in Sulphür; 2. Lösung des Sulphürs in Ammoniak und Sättigung durch Essigsäure; 3. Titriren des Arsens durch Jod bei Gegenwart von Stärke. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26.** 541.)

G. Brügelmann, Zur *maassanalytischen Bestimmug der Arsensäure und der Phosphorsäure* durch Uranlösung. Die von Bödeker herrührende Methode zur Arsensäurebestimmung hat Verf in folgender Weise abgeändert. Nachdem man das betreffende arsensaure Salz zuerst in Wasser, Salpeter- oder Salzsäure wie gewöhnlich gelöst hat, giebt man vorsichtig Natronhydrat (oder Ammon) tropfenweise in die Flüssigkeit, bis ein in dieselbe gebrachtes stark rothes Stückchen Lackmuspapier seine Farbe in intensives Blau umgewechselt hat (bei Gegenwart von freier Arsensäure [oder Phosphorsäure] würde man ebenso operiren) und fügt hierauf wie bisher Essigsäure bis zur stark sauren Reaction zu; ein nachheriger weiterer Zusatz von essigsaurem Natron (essigs. Ammon) vor dem Titriren findet nicht Statt. Den Zusatz des Natronhydrates (oder Ammons) und der Essigsäure nimmt man am sichersten in der Kälte vor, um bei Gegenwart der alkalischen Erden (mit Ausnahme der Magnesia) eine etwaige theilweise Ausfällung der arsen- (oder phosphor-) sauren Salze derselben zu verhindern. In der angegebenen Weise gelangt nur eine sehr geringe Menge von essigsaurem Natron (oder Ammon) in die Lösung, und da für die vorliegenden Bestimmungen eine grössere Quantität dieser die Reaction von Ferrocyankalium auf Uranlösung ungemein beeinträchtigenden Salze nicht erforderlich, so lässt sich beim Titriren der Arsensäure die Endreaction mit Ferrocyankalium, wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt ist, sehr scharf direct nachweisen. Verfährt man wie eben angegeben, so wird also die bisher vorgenommene Correctur überflüssig, denn alsdann fallen Gehalt und Wirkungswerth der Uranlösung so gut wie zusammen. Freie Mineralsäure soll die Uranlösung durchaus nicht enthalten. Zu einer jeden Bestimmung nimmt man nicht mehr als 50 C.-C. Lösung — ein Quantum, das man sich nöthigenfalls durch Theilung oder auch durch Eindampfen herstellt — wie dies auch bei der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranlösung geschieht.

Die Phosphorsäurebestimmung hat Vf. genau in derselben Weise ausgeführt, wie eben für die Arsensäurebestimmungen beschrieben worden, also insbesondere mit sorgfältiger Vermeidung eines Zusatzes störender Mengen von essigsaurem Natron (oder essigsaurem Ammon) und mit demselben guten Erfolge, selbst zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Phosphor (Phosphors.), wie sie z. B. in den Vegetabilien und Animalien enthalten sind. Die für die Phosphorsäurebestimmungen benutzte Uranlösung (auf 1 Liter etwa 20 Grm.

Uranoxyd enthaltend) dient auch zu den Arsensäurebestimmungen. Erst nach dem jedesmaligen Zusatze der Uranlösung, namentlich nachdem zuerst die Hauptmenge derselben der kalten Flüssigkeit zugefügt worden, wird die Lösung einige Minuten lang bis zum Kochen erhitzt und ausserdem die Titrirung bei der Arsensäure sowohl wie bei der Phosphorsäure bis auf 0,1 C.-C., dem nur die sehr kleine Menge von etwa 0,0005 Phosphorsäure (oder 0,00022 Phosphor) und 0,00081 Arsensäure (oder 0,00053 Arsen) entspricht, genau ausgeführt. Nach dem jedesmaligen Zusatze von Uranlösung und Kochen prüft man in bekannter Weise mit einer schwach gefärbten gelben Blutlaugensalzlösung, ob die Ausfällung beendigt ist und man betrachtet sowohl bei den Arsensäure- wie Phosphorsäurebestimmungen den Punkt als die Endreaction, bei dem ein paar Tropfen der Lösung, nachdem dieselbe, wie schon bemerkt, einige Minuten lang zum Kochen erhitzt worden, auf einen Porcellanteller ausgebreitet und mit einem Tropfen der Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht eine ganz schwache, eben erkennbare Reaction durch Bildung des bekannten braunen Niederschlages von Uranferrocyanid hervorbringt. Hat sich die Endreaction eingestellt, so wird die Flüssigkeit, ohne erneuten Zusatz von Uranlösung noch einmal einige Minuten bis zum Kochen erhitzt und in derselben Weise wiedergeprüft; tritt die Endreaction auch jetzt wieder ein, so ist der Versuch beendigt. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 16.)

A. Brauner, Zur *Bestimmung des Arsens als pyroarsensaure Magnesia.* Durch folgendes Verfahren sucht Vf. mehrere dieser Methode anhaftende Uebelstände zu beseitigen. Man fällt mit Chlormagnesiummixtur (Fresenius, Quantitative Analyse 6. Aufl. 403) unter Zusatz von Ammon und $^1/_3$ Volum Alkohol, lässt über Nacht stehen und wiederholt nach dem Decantiren der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit und dem Auflösen des Niederschlages in HCl die Fällung unter Zusatz von NH_3 und $^1/_3$ Vol. Alkohol. Nachdem man auf ein kleines Filter filtrirt hat, wäscht man mit einer Mischung von 1 NH_3, 2 Alkohol und 3 Thln. Wasser aus, trocknet den Niederschlag, bringt denselben zunächst möglichst vollständig in einen dünnwandigen Porcellantiegel, setzt diesen in einen grösseren Platintiegel, befeuchtet mit 3 Tropfen Salpetersäure, bedeckt und glüht zuerst etwa 15 Min. ganz gelinde, zuletzt zur starken Rothgluth. Den Rest am Filter befeuchtet man mit etwas verdünnter Salpeters., wäscht mit heissem Wasser in einen untergestellten grösseren Porcellantiegel vollständig aus, verdampft zur Trockne und glüht wie oben. So hat man die ganze Menge des Arsens als $Mg_2As_2O_7$ gewogen und die möglichen Fehler zugleich auf das Minimum reducirt. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 57.)

R. Fresenius und **A. Souchay,** Zur *Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid,* namentlich bei Gegenwart der Chlorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 63.)

P. Casniajor, Ueber die *Bestimmung des Kalis als saures Tartrat.* (Chem. N. **34.** 231.)

H. Uelsmann, Zur *Eisenbestimmung mit Zinnchlorür.* Gegen diese Methode sind zwei Einwände erhoben worden: der erste besteht darin, dass sich die Zinnchlorürlösung nicht halte; der zweite, dass die Reaction nicht glatt verlaufe. Den ersten Uebelstand hat bereits Fresenius dadurch aufgehoben, dass er die zur Aufbewahrung der Lösung dienenden Flaschen mit Röhren versieht, die mit Phosphor und Pyrogallussäure gefüllt sind, um dadurch den Sauerstoff der über dem Zinnchlorür stehenden Luft zu absorbiren. Vf. versieht die Vorrathsgefässe unten mit einem Glashahne und zieht durch diesen die Lösung ab, so dass die Oberfläche der Flüssigkeit immer dieselbe bleibt. Den oberen Verschluss bildet ein mit einer zwei Mal gebogenen Röhre versehenes Kochfläschchen mit einer conc. Lösung von pyrogallussaurem Kali. Diese muss die nachtretende Luft stets passiren und wird dadurch ihres Sauerstoffes beraubt. Der zweite Einwand ist hinfällig, wenn man die Reaction in stark saurer heisser Lösung in einer Porcellanschale vornimmt. Sie verläuft dann so glatt, dass man über den letzten Tropfen nie in Zweifel ist. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 50.)

J. Löwenthal, Ueber die *Bestimmung des Gerbstoffs.* (Ztschr. anal. Chem. **16.** 33.)

W. Pillitz, *Controlversuche mit der Mostwage.* (Ztschr. anal. Chem. **16.** 48.)

Meister, Lucius u. Brüning, Neue Methode zur quantitativen *Bestimmung des reinen Anthracens im Rohanthracen.* (Ztschr. anal. Chem. **16.** 61; C.-Bl. 1876. 810.)

S. Kern, *Quantitative Analyse der Steinkohle u. Braunkohle.* (Chem. N. **34.** 233.)

Eug. Perrot, *Bestimmung der Zuckerarten durch titrirte Flüssigkeiten.* Um die Uebelstände zu vermeiden, welche sich beim Titriren des Zuckers mit Fehling'scher Lösung herausstellen, hat Verf. bei einer grossen Anzahl von Versuchen eine bereits von Buignet für die Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure angewandte Methode benutzt. Man bereitet sich eine normale Kupferlösung, indem man 39,275 Grm. reines krystallisirtes schwefels. Kupfer in Wasser löst und die Lösung auf 1000 C.-C. verdünnt. Jeder Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit entspricht 0,01 Kupfer. Andererseits löst man ca. 25 Grm. Cyankalium in 1 Lit. destillirtem Wasser auf. Von dieser Lösung giesst man 10 C.-C. in einen Ballon, fügt etwa 20 C.-C. Ammoniak hinzu und erhitzt einige Zeit auf 60—70°. Hier hinein lässt man aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette tropfenweise die Kupferlösung fliessen, bis die blaue charakteristische Färbung des ammoniakalischen Kupfersalzes verschwindet. An der Bürette liest man dann die gebrauchte Flüssigkeitsmenge ab und erhält

dadurch die zur Beendigung der Reaction nöthige Kupfermenge. Um nun in dieser Weise eine Zuckerlösung (welche man, wenn sie krystallisirbaren Zucker enthält, zuvor invertirt) zu untersuchen, versetzt man dieselbe mit einer überschüssigen Menge Fehling'scher Flüssigkeit und erhitzt im Wasserbade. Hierauf filtrirt man, wäscht das Kupferoxydul gut aus und löst es durch mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Salpetersäure, der man eine kleine Menge chlorsaures Kali hinzugefügt hat, auf dem Filter, welches man dann gut auswäscht. Die mit den Waschwässern vereinigte Flüssigkeit wird dann auf ein bestimmtes Vol., z. B. 100 od. 150 C.-C. verdünnt, u. damit endlich titrirt man in der angegebenen Weise 10 C.-C. der Cyankaliumlösung gemischt mit 20 C.-C. Ammoniak. Die Probe ist beendigt, sobald die blaue Färbung auftritt. Da man nun aus der ersten Probe weiss, wieviel Zehntel Cubikcentimeter der Cyankaliumlösung an Kupfer brauchen, so muss eben dieselbe Menge in dem bei der letzten Probe verbrauchten Flüssigkeitsquantum enthalten sein, woraus man leicht den Gehalt der ganzen Flüssigkeitsmenge berechnet. Endlich weiss man, dass 5,000 krystallisirbarer Zucker oder 5,263 Traubenzucker gleich sind 9,29 Kupfer, woraus sich dann der Zuckergehalt der zu untersuchenden Substanz berechnen lässt. (C. r. **83.** 1044.)

8. Technische Chemie.

V. Jahn, Die *Darstellung des Vitriolöls in Böhmen.* (Oest. Ztschr. **24.** 497.)

Schnabel, Beitrag zur Kenntniss der *nutzbaren Mineralien und Hüttenproducte des Urals.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **35.** 413)

Ant. Hauch, Die *Verröstung der Kiesschlieche in Schachtöfen mit Korbrösten.* (B.- und Hüttenm.-Z. **35.** 384.)

J. Wolters, Studien über die *Darstellung eines weissen Roheisens* für Sehne aus oolithischen Erzen des Grossherzogthums Luxemburg. (Pol. J. **222.** 329.)

H. Wedding, Ueber *Verarbeitung des silberhaltigen Zinkschaumes* in Nordamerika. (Oest. Ztschr. **24.** 469.)

E. F. Dürre, Neuere *Fortschritte in der Eisenindustrie* Frankreichs. (Oest. Zeitschr. **24.** 481.)

Ueber das constante Vorkommen einer Schwefelcyanverbindung im Harn der Säugethiere,

von

Richard Gscheidlen.

Bekanntlich hat Voit (Bischoff und Voit, die Gesetze der Ernährung des Fleischfressers 1860. 281) zuerst gefunden, das der Harn des Menschen u. verschiedener Säugethiere beim Verbrennen mit Kali u. Salpeter mehr durch Bariumchlorid fällbare Schwefelsäure liefert, als wenn der Harn direct mit dem Barytsalze gefällt wird. Diese Thatsache ist bis jetzt von allen Forschern, die über diesen Gegenstand gearbeitet haben, bestätigt worden; in jüngster Zeit von Baumann (Ueber gepaarte Schwefelsäuren im Organismus (Pflüg. Arch. **13.** 1876. 285) für den Harn des Menschen, des Pferdes, des Hundes und des Kaninchens.

Auf das Vorkommen einer schwefelhaltigen organischen Substanz im Harne lenkte auch Schönbein (ein Beitrag zur genaueren Kenntniss des menschlichen Harns, Journ. für prakt. Chem. **92.** 1864. 166) die Aufmerksamkeit. Sch. wies nach, dass wenn man Harn mit amalgamirten Zinkspänen und verdünnter Schwefelsäure behandelt, sich eine riechende Substanz entwickelt, welche sich wie Schwefelwasserstoff verhält und Silber- und Bleisalze schwärzt. Die Entbindung des Schwefelwasserstoffes tritt auch ein, wenn die Sulphate aus dem Harn entfernt sind. Ich hebe letzteren Umstand deshalb hervor, weil Neubauer (Neubauer und Vogel, Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns, 1876. 64) als charakteristisch für die Sulphate angiebt, dass sie bei Gegenwart von feuchten organischen Stoffen bei mässig erhöhter Temperatur Schwefelwasserstoff entwickeln. Da nun die Schwefelwasserstoffentwickelung auch nach Entfernung der Sulphate im Harne eintritt, so

ist die Vermuthung ausgeschlossen, es möchte der Schwefelwasserstoff, der bei der Behandlung des Harns mit Zink u. einer Mineralsäure meist unter Wärmeentwickelung entsteht, von diesen herrühren. Später haben SERTOLI (sull' existenza di uno speciale corpo solforato nell' orina. Gaz. med. italiana lombard. **29**. 1869. 197) u. LOEBISCH (Bemerkungen über den schwefelhaltigen Körper des Harns. Sitzungsber. d. math. naturw. Classe d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. **63**. 2. Abth. 1871. 488) sich bemüht, den Körper zu finden, welchem der Harn die Fähigkeit, Schwefelwasserstoff zu entwickeln, verdankt; allein ihre Versuche waren nicht mit Erfolg gekrönt. Genannte Forscher ermittelten allerdings einige Eigenschaften, welche diesem schwefelhaltigen Körper zukommen, den Körper selbst aber darzustellen gelang ihnen nicht.

Ich glaube nun gefunden zu haben, dass das Vermögen des Harns, mit Zink u. Salzsäure Schwefelwasserstoff zu entwickeln, auf seinem Gehalte an Schwefelcyan beruht und dass dieses an Kalium oder Natrium gebunden einen constanten Bestandtheil des Harns der Säugethiere ausmacht. Diese Thatsache habe ich bereits vor mehr als zwei Jahren in der medicinischen Section der schlesischen Gesellschaft (Ueber den Nachweis des Rhodans in thierischen Secreten und das Vorkommen desselben im Harn. 52. Jahresber. d. schles. Ges. f. vaterl. Cultur für 1874. 207. 1875), sowie auf der Naturforscherversamml. zu Breslau (Tagebl. der 47. Versamml. d. Naturforscher und Aerzte in Breslau 1874. 98) mitgetheilt. Die Richtigkeit derselben, unter anderem von KÜLZ (Ueber die schwefelhaltigen Körper des Harns. Sitzungsb. der Ges. z. Beförd. d. gesammten Naturw. in Marburg. 1875. 76) bestätigt, mag aus nachfolgenden Zeilen hervorgehen.

Wenn man Harn des Menschen mit etwas Salzsäure ansäuert und dann mit wenigen Tropfen einer verdünnten Ferrichloridlösung versetzt, so nimmt er eine dunklere, schwach röthliche Färbung an. Diese Färbung ähnelt sehr derjenigen, welche der Harn früher oder später annimmt, wenn er mit Salzsäure allein versetzt wird. Fällt man aus etwa 100 C.-C. Harn die Sulphate und Phosphate durch Barytwasser, dampft das Filtrat zur Syrupconsistenz ein, zieht mit Weingeist aus, verjagt den Alkohol, löst in Wasser, entfärbt mit wenig Thierkohle und setzt nun Ferrichlorid zu, so ist die entstehende Färbung intensiv roth.

Dasselbe Resultat erhält man mit Pferde-, Rinder-, Hunde-, Kaninchen- und Katzenharn.

Wenn man diese Versuche gemacht hat, so wird man alsbald auf den Gedanken kommen, dass man es mit einer Schwefelcyanverbindung zu thun hat; denn von dieser wissen wir, dass sie durch Eisenoxydsalze roth gefärbt wird. Man wird sich daran erinnern, dass Schwefelcyanverbindungen mit Zink und Salzsäure unter Schwefelwasserstoffbildung zersetzt werden, dass Schwefelcyanverbindungen in Alkohol löslich sind, dass dieselben mit Salzsäure, Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur unter Schwefelwasserstoffentwickelung zerlegt werden u. man wird den Schlüssel zu den Angaben von SCHÖNBEIN, SERTOLI u. LOEBISCH über den Schwefelwasserstoff entwickelnden Körper des Harns haben. Der Gedanke, dass eine Schwefelcyanverbindung im Harne vorkommt, hat an sich nichts Wunderbares, seitdem wir wissen, dass Rhodanalkali sich im Speichel aller Säugethiere, die darauf bis jetzt untersucht wurden*, findet und nach den bekannten Versuchen von FRERICHS und

---

*Zum Nachweise des Rhodanalkalis im Speichel empfehle ich Filtrirpapier mit verdünnter, etwas freie Salzsäure enthaltender Ferrichloridlösung zu tränken und das Papier zu trocknen. Bringt man auf derartig zubereitetes Papier Speichel, so erscheint überall da, wo der Speichel das Papier benetzt, ein röthlicher Fleck. Die schwach alkalische Reaction des Speichels kommt hierbei nicht in Betracht; denn spült man den Mund mit verdünnter Salzsäure aus, so dass der Speichel sauer [illegible], so ist das Resultat das nämliche. Mittels dieses Papieres ist der Nachweis des Rhodans im [illegible] Speichel sehr bequem; man hat nur die feuchten Lippen oder die Zunge des Thieres zu

Wöhler* nach Injection in den thierischen Kreislauf alsbald im Harne erscheint. Dazu kommt noch, dass Leared (on the presence of sulphocyanides in the blood and urine. Proc. of the roy. society of London. 16. 1870. 18) bereits das Vorkommen von Rhodanwasserstoff im physiologischen und pathologischen Harne studirt hat.

Um nun zu zeigen, dass eine Rhodanverbindung im Harne vorkommt, fällte ich aus einer grösseren Menge Harns des Menschen, des Pferdes, der Kuh, des Hundes und des Kaninchens die Phosphate und Sulphate mit Barytwasser, dampfte auf dem Wasserbade ein, extrahirte mit Alkohol, löste den Rückstand in Wasser, entfärbte mit Thierkohle und stellte mit den Filtraten nachfolgende Reactionen auf Schwefelcyan an.

Mit Ferrichloridlösung versetzt trat eine intensiv rothe Färbung auf. Dieselbe änderte sich nicht weder beim Kochen noch nach Zusatz von Kaliumchlorid, Kochsalz oder Salmiak. Ich erwähne des letzteren Umstandes deswegen, weil Thudichum (Vorkommen von Essigsäure im menschlichen Harne, Referat von Gerstl. Ber. Deutsch. chem. Ges. 3. 1870. 578) das Vorkommen von Essigsäure im normalen Harne auf's Neue nachgewiesen haben will und Essigsäure Eisenoxydsalze in der Kälte roth färbt.

Wie Pettenkofer (über den Schwefelcyan-Gehalt des menschlichen Speichels, Buchner's Repert. für die Pharm. 91. 1846. 303) nachgewiesen, unterscheidet sich die durch Mekonsäure hervorgerufene rothe Färbung der Eisenoxydsalze dadurch von der durch Rhodanverbindungen hervorgerufenen, dass letztere mit Ferricyankalium versetzt bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Erwärmen augenblicklich Berlinerblau bildet. Diese Reaction ist von verschiedener Seite so aufgefasst worden, als wäre dieselbe dem Schwefelcyan eigenthümlich; dem ist aber keineswegs so. Die Bildung von Berlinerblau aus Ferrichlorid und Ferricyankalium wird vielmehr durch die verschiedenartigsten Substanzen hervorgerufen, z. B. durch Kochen von Traubenzucker, Harnsäure etc. mit obiger Mischung.

Ich unterwarf weiter eingeengten Harn nach Ausfällung der Sulphate u. Phosphate mit Barytwasser der Destillation mit verdünnter Phosphorsäure und brachte in die Vorlage Bleicarbonat. Das Blei schwärzte sich durch entwickelten Schwefelwasserstoff. Ich kochte dasselbe mit Wasser, dann mit Alkohol aus, behandelte den Rückstand mit Natriumcarbonat zur Zerlegung etwa gebildeten Schwefelcyanbleies, filtrirte, verdampfte das Filtrat und zog den Rückstand mit Weingeist aus. Der Auszug wurde mit Ferrichlorid stark geröthet.

Ich machte ferner aus einer grösseren Menge eingedampften Harns alkoholische und ätherische Extracte. Sämmtliche Reactionen auf Schwefelcyan fielen positiv aus; ingleichen gelang die von Sertoli u. Loebisch angegebene Schwefelwasserstoffentwickelung mit Zink und Salzsäure. Der Schwefelwasserstoff entwickelnde Körper kann durch Alkohol aus dem Harn vollständig ausgezogen werden. Der Rückstand giebt keine Schwefelwasserstoffreaction mehr.

Schliesslich stellte ich aus einer grösseren Menge Menschenharn Schwefelcyanblei dar und bestimmte durch Behandlung desselben mit Salpetersäure das daraus hervorgehende Bleisulphat. Zu dem Ende machte ich aus 14 Ltr. Menschenharn nach Ausfällung der Sulphate und Phosphate mit Barytwasser alkoholische Extracte, verjagte den Alkohol, löste in Wasser, versetzte mit Kalkmilch, wodurch der grösste Theil der Farbstoffe gefällt wurde, und filtrirte. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde auf's Neue auf dem Wasserbade eingeengt, der Rückstand mit Alkohol extrahirt und nach Verjagung desselben in Wasser aufgenommen.

---

berühren, um sofort die Reaction auf Rhodan zu erhalten. Das Papier muss in wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, da es Feuchtigkeit anzieht.

*Ueber die Veränderungen, welche namentlich organische Stoffe bei ihrem Uebergange in den Harn erleiden. Annal. d. Chem. u. Pharm. 65. 342. 1848.

Um die auf diese Weise erhaltene Lösung vollständig zu entfärben u. die durch Blei fällbaren Substanzen zu entfernen, ohne dass es dabei zur Bildung einer erheblichen Menge von Schwefelcyanblei kommen konnte, wurde die Lösung in 40 Portionen getheilt, jede derselben mit Bleizucker versetzt und rasch filtrirt. Die Filtrate wurden vereinigt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit schied sich ein schwach gelbliches, leicht absetzbares krystallinisches Pulver aus, das mit destillirtem Wasser ausgekocht, gesammelt, getrocknet und gewogen wurde. Sein Gewicht war 0,1381 Grm. Es wurde in ein kleines Bechergläschen gespült u. mit Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Wie Liebig (Ueber einige Producte, welche durch die Zersetzung mehrerer Salze mittels Chlor erhalten werden. Pogg. Annal. der Physik u. Chem. 15. 1829. 546) nachgewiesen, bildet sich auf diese Weise aus dem Schwefelcyanblei Bleisulphat. Dasselbe gewaschen und bei 100° C. getrocknet wog 0,1221 Grm. Daraus berechnet sich die Menge des Schwefelcyanbleis zu 0,1373. Es geht daraus hervor, dass das gewonnene Präparat von grosser Reinheit war.

Nachdem ich nun, wie ich glaube, erschöpfend dargethan habe, dass im Harn der Säugethiere sich eine Schwefelcyanverbindung findet und dass die Reactionen, die demselben zukommen, mit den Eigenschaften, die Sertoli u. Loebisch ihrem Körper zuschreiben, im Einklange stehen, erübrigt es sich noch darüber zu handeln, in wie weit die Reactionen des Schwefelcyans mit dem Verhalten des Voit'schen schwefelhaltigen Körpers übereinstimmen. Voit (die Gesetze der Zersetzungen der stickstoffhaltigen Stoffe im Thierkörper. Ztschr. f. Biolog. 1. 1865. 127. 129 u. 149) giebt denselben als stickstoffhaltig an, weiter, dass er mit Mercurinitrat eine leicht zersetzbare Verbindung eingeht und in einem blanken Silbertiegel mit Kalkwasser oder Kalilauge erwärmt die innere Oberfläche des Tiegels unter reichlicher Ammoniakentwickelung schwarz färbt. Dieser Körper liefert nach Ranke (Grundzüge der Physiologie des Menschen 1868. 431), wie ihm directe Bestimmungen ergeben haben, die aber von Ranke nicht angeführt werden, Schwefelwasserstoff.

Auch diese Eigenschaften stimmen mit dem Verhalten des Schwefelcyans überein. Das Schwefelcyan wird durch Mercurinitrat gefällt, mit Kalilauge auf einer blanken Silbermünze erwärmt, schwärzt es das Silber intensiv und lässt Ammoniakdämpfe entweichen.

Wenn man Harn des Menschen nach Versetzen mit Barytwasser und Abfiltriren des Niederschlages extrahirt, den Alkohol verjagt, das Residuum in Wasser löst u. mit Mercurinitrat so lange versetzt, bis ein Tropfen mit Natriumcarbonat gelbe Färbung zeigt, so fällt mit dem Harnstoffe auch das Schwefelcyan nieder. Sammelt man diesen Niederschlag auf einem Filter, zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, neutralisirt mit Natron, dampft ein, nimmt mit Alkohol auf u. löst wieder in Wasser, so tritt beim Versetzen des wässerigen Extractes mit Ferrichloridlösung rothe Färbung auf; in gleicher Weise gelingt es, aus dem Extracte mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Die Lösung schwärzt mit Kali oder Kalkwasser in einem blanken Silbertiegel gekocht die innere Oberfläche derselben.

Daraus geht hervor, dass die Reactionen, die Voit seinem stickstoff- u. schwefelhaltigen Körper zuschreibt, auch dem Schwefelcyan zukommen.

Um zu untersuchen, ob die von Baumann entdeckten schwefelhaltigen Bestandtheile des Harns, welche bei der Behandlung mit Salzsäure in der Wärme durch Bariumchlorid fällbare Schwefelsäure liefern, zu dem Vermögen des Harns, mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff zu entwickeln, beitragen, fällte ich nach dem Ansäuern mit Essigsäure Menschen-, Pferde- und Rinderharn mit Bariumchlorid aus, versetzte die Filtrate weiter mit Salzsäure, erwärmte auf dem Wasserbade eine Stunde, filtrirte und brachte zu dem Filtrate Zink und Salzsäure. Es trat eine deutliche Reaction von Schwefelwasserstoff auf; jedoch wurde das Bleipapier, das als Reagens

diente, nicht in demselben Maasse gebräunt, als dies durch andere Portionen derselben Harne vor dem Zusatze der Salzsäure und dem Erwärmen auf dem Wasserbade geschah. Diese Abnahme der Schwefelwasserstoffreaction findet in dem Verhalten des Schwefelcyans, durch starke Mineralsäuren in der Wärme unter Schwefelwasserstoffbildung zerlegt zu werden, ihre Erklärung; die Richtigkeit derselben ergiebt sich, wenn man das Erwärmen der Harne mit Salzsäure in einer Retorte vornimmt, deren Vorlage Bleicarbonat enthält; das Blei schwärzt sich. Die Thatsache, dass Harn des Menschen mit Salzsäure beim Sieden, Pferde- und Hundeharn mit Salzsäure bei 60° C. Schwefelwasserstoffreaction hervorruft, giebt auch SERTOLI schon an.

Aus der ganzen Untersuchung glaube ich folgern zu dürfen, dass, so lange nicht gezeigt ist, dass neben dem Schwefelcyan noch ein anderer Körper vorkommt, der die von SCHÖNBEIN, SERTOLI, LOEBISCH u. VOIT angegebenen Reactionen zeigt, man annehmen muss, dass diese von dem Gehalte des Harns an Schwefelcyan herrühren. Diese Behauptung erhält jedoch dadurch Einschränkung, wenn unterschweflige Säure im Harn vorkommt. Dieselbe fand SCHMIEDEBERG (über das Vorkommen von unterschwefliger Säure im Harn von Hunden und Katzen. Archiv der Heilkunde. 8. 1867. 429) im Hunde- und Katzenharne, im ersteren jedoch keineswegs constant, womit die Angaben von MEISSNER (Beiträge zur Kenntniss des Stoffwechsels im thierischen Organismus. Ztschr. für rat. Med. III. R. 31. 1868. 323), SENFF (über den Diabetes nach Kohlenoxydathmung 1869. 14) und SALKOWSKY (über die Entstehung der Schwefelsäure und das Verhalten des Taurins im thierischen Organismus. VIRCH. Arch. 58. 1873. 503) übereinstimmen. Ist unterschweflige Säure im Harn vorhanden, dann ist es klar, dass die Schwefelwasserstoffreaction auch von diesem Körper mit herrühren kann.

Vor einigen Jahren ist von HOEHNE (über die Anwesenheit der Gallussäuren im physiologischen Harn 1873. 68) angegeben worden, es fände sich im normalen Harn die schwefelhaltige Taurocholsäure; allein gesetzt auch, dass diese Angabe richtig ist, so kommt dieselbe keineswegs bei der Erklärung der Schwefelwasserstoffreaction des Harns mit Zink und Salzsäure in Betracht, da die Taurocholsäure mit Zink und Salzsäure keine Schwefelwasserstoffreaction giebt.

Die Menge der Schwefelcyanverbindung, welche im Harn ausgeschieden wird, ist beim Menschen und den verschiedenen Thieren verschieden. Beim Menschen ist die Ausscheidung am reichlichsten in dem Nachmittagsharne, der sogen. urina chyli. Im Harne der Leute, welche Tabak rauchen, findet sich ungleich mehr Schwefelcyan, als in dem derer, welche sich dieses Genusses enthalten. Es geht dies aus der verschiedenen Intensität der Farbe hervor, welche gleiche Mengen verdünnter Ferrichloridlösungen in je 50 C.-C. eingedampften, mit Kalkmilch versetzten, filtrirten u. mit Salzsäure angesäuertem Harn hervorrufen.

Um Anhaltspunkte über die Menge des Schwefelcyans im Harne zu bekommen, benutzte ich die von OEHL (la saliva umana studiata colla siringazione dei condotti ghiandolari. 1864. 177) angegebene colorimetrische Methode, bei welcher aus der Intensität der Färbung und dem jeweiligen Grade der Verdünnung zweier mit Ferrichlorid gerötheter Schwefelcyanlösungen, von denen die eine von bekanntem Gehalte ist, der Gehalt der anderen an Schwefelcyan abgeleitet wird. Ich musste zu dieser Methode meine Zuflucht nehmen, da die zur Bestimmung von Schwefelcyanverbindungen von PETTENKOFER vorgeschlagene Methode, den Schwefel des Schwefelcyans mit Kaliumchlorat und Salzsäure zu oxydiren, die Schwefelsäure mit Bariumchlorid zu fällen und aus dem gebildeten Bariumsulphate das Schwefelcyan zu berechnen, wegen der beträchtlichen Menge Schwefels., die unter Umständen im Harne erscheint und deren Quelle zu entdecken BAUMANN (über gepaarte Schwefelsäuren im Organismus. Pflüger's Arch. 13. 1876. 285) theilweise bereits gelungen ist, von vornherein sich schon verbietet.

Ich machte mir daher zunächst eine einprocent. Schwefelcyanlösung, indem ich 1,0311 Grm. getrocknetes Schwefelcyankalium in 61,6 C.-C. Wasser löste. 1 C.-C. dieser Lösung wurde durch Zusatz von Wasser und Ferrichloridlösung, so lange noch eine Rothfärbung Statt fand, zu einem Volumen von 100 C.-C. verdünnt. 10 C.-C. dieser Lösung wurden in ein planparalleles Glaskästchen gebracht. Hierauf brachte ich die auf ihren Schwefelcyangehalt zu untersuchende Flüssigkeit in ein anderes, ebenso gebautes Glaskästchen. Die Flüssigkeit stammte aus 50 C.-C. Harn, der auf dem Wasserbade auf $^1/_3$ seines ursprünglichen Volumens concentrirt, mit Kalkmilch versetzt, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Ferrichloridlösung versetzt war. Die Farbe der beiden Flüssigkeiten in den Glaskästchen wurde mit einander verglichen und zu der stärker tingirten so lange Wasser aus einer Bürette zugesetzt, bis Farbengleichheit eintrat. Aus dem ursprünglichen Volumen und der Menge des zugesetzten Wassers wurde der Gehalt an Schwefelcyan dann in bekannter Weise berechnet.

Mittels dieser Methode, die selbstverständlich auf besondere Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, fand ich in 1000 Thln. Menschenharn im Mittel aus 14 Bestimmungen 0,0225 Schwefelcyan, entsprechend 0,0314 Schwefelcyannatrium oder 0,0376 Schwefelcyankalium. Als Beleg führe ich die jeweilen erhaltenen Werthe in eine Tabelle zusammengestellt an. Es fanden sich in:

C.-C. Menschenharn	Schwefelcyan	entspr.	Schwefelcyannatrium	od.	Schwefelcyankalium
1050	0,0126		0,0175		0,0210
830	0,0182		0,0254		0,0304
1200	0,0288		0,0402		0,0481
960	0,0480		0,0670		0,0802
1420	0,0240		0,0335		0,0401
1000	0,0224		0,0312		0,0374
1000	0,0162		0,0226		0,0270
780	0,0110		0,0153		0,0183
400	0,0072		0,0100		0,0120
650	0,0145		0,0202		0,0242
120	0,0042		0,0058		0,0702
1260	0,0321		0,0448		0,0536
910	0,0225		0,0314		0,0376
170	0,0046		0,0064		0,0076

Mittels obiger calorimetrischer Methode versuchte ich auch den Schwefelcyangehalt des Pferde-, Rinder- und Hundeharns zu bestimmen; allein es gelang nicht, einigermaassen schwach gefärbte Extracte aus den betreffenden Harnen zu gewinnen. Die Anwendung der Thierkohle schloss sich bei einer Untersuchung der Menge des Schwefelcyans deswegen aus, weil ein Theil der Schwefelcyanverbindung durch dieselbe zurückgehalten wird. Dagegen gelang es aus dem Kaninchenharne ein Extract zu gewinnen, das nur wenig gelb gefärbt war. Ich fand in

C.-C. Kaninchenharn	Schwefelcyan	entspr.	Schwefelcyannatrium	od.	Schwefelcyankalium
28	0,0005		0,0007		0,0009
43	0,0006		0,0008		0,0010

Demnach enthalten 1000 C.-C. Kaninchenharn im Mittel aus beiden Bestimmungen ungefähr 0,0211 Schwefelcyannatrium oder 0,0267 Schwefelcyankalium.

Fragen wir uns nun, woher stammt die Schwefelcyanverbindung des Harns? Entsteht dieselbe in einem besonderen Organe oder allenthalben im Organismus und gelangt nur durch die Speicheldrüsen und die Nieren zur Ausscheidung, etwa wie

eine in den Organismus eingebrachte Jodverbindung alsbald im Speichel und Harn erscheint?

Eine Schwefelcyanverbindung, nach TIEDEMANN und GMELIN (die Verdauung nach Versuchen 1. 1826. 22) ist es Schwefelcyannatrium, ist im Speichel aller Thiere, die bis jetzt darauf untersucht wurden, gefunden worden. Auch im Blute lässt sich eine solche nach den Angaben von LEARED finden, dagegen nicht im Cyclus u. dem Pankreassecrete; denn die alkoholischen Extracte derselben geben, wie LEHMANN (Zoochemie 1858. 79. u. 221) anführt, mit Ferrichlorid keine rothe Färbung. Die Anschauung BERNARDS (leçons de physiologie expérimentale 2. 1856. 140), dass die Rhodanverbindung in dem Speichel nicht präformirt enthalten ist, sondern erst aus letzterem durch einen noch unbekannten Zersetzungsprocess entsteht, hat wenig Anklang gefunden, da man die Schwefelcyanverbindung auch in dem direct aus dem Ausführungsgange der Drüsen aufgefangenen Speichel nicht vermisste. Man hat die leicht zu constatirende Thatsache, dass der Speichel der Personen, welche Tabak rauchen, viel mehr Schwefelcyan enthält, als der von Personen, welche nicht rauchen, für die Bernard'sche Anschauung verwerthet; allein dieselbe kann auch in der ungemein reichlicheren Speichelsecretion der Tabakraucher ihre Erklärung finden.

Die Frage über den Ursprung der Schwefelcyanverbindung des Harns kann dadurch experimentell einer Entscheidung entgegengeführt werden, wenn es gelingt, Speichel und Harn während längerer Zeit gesondert aufzufangen und in dem einen das Vorhandensein der Schwefelcyanverbindung, in dem anderen aber das Fehlen derselben zu constatiren. Ich durchschnitt deshalb bei einem Hunde, wobei ich mich der thätigen Mitwirkung des Herrn Prof. HEIDENHAIN zu erfreuen hatte, sämmtliche Ausführungsgänge der Speicheldrüsen, brachte durch die nicht vernähten Operationswunden den Speichel zum Ausflusse und sammelte den Harn während 6 Tagen. Es stellte sich dabei heraus, dass der aus den Wunden fliessende Speichel Rhodan enthielt, nicht aber der Harn. Das alkoholische Extract derselben gab nach geeigneter, oben geschilderter Behandlung mit Ferrichloridlösung keine Röthung; auch gelang es nicht, aus demselben nach Ausfällen der Sulphate mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff zu entbinden.

In dem Blute dieses Thieres konnte keine Schwefelcyanverbindung entdeckt werden, während es mir früher gelang, in den alkoholischen Extracten des Blutes u. der Leber vom Hunde mit Ferrichlorid Röthung zu erzielen.

Das nämliche Resultat wurde bei einem zweiten Hunde, der auf die nämliche Weise operirt war und dessen Harn während 9 Tagen gesammelt und auf die Anwesenheit einer Schwefelcyanverbindung untersucht wurde, erzielt. Es ist demnach der Schluss gerechtfertigt, dass die Schwefelcyanverbindung des Harns aus dem Speichel oder den Speicheldrüsen stammt; zugleich geht daraus auf's Neue hervor, dass die Schwefelwasserstoffentwickelung des Harns mit Zink und Salzsäure auf den Gehalt desselben an einer Schwefelcyanverbindung zurückzuführen ist.

Die Menge des Schwefelcyanalkalis im Speichel hat OEHL mittels obiger colorimetrischer Methode zu bestimmen versucht. Nach seinen Angaben enthält der Parotisspeichel des Menschen meist 0,03 p. c. Schwefelcyankalium, der Submaxillarspeichel 0,0036 p. c. Hieraus berechnet OEHL, dass die beiden Parotiden in 24 St. 0,0264 Grm., die beiden Submaxillardrüsen 0,0108 Grm. Schwefelcyankalium liefern. JAKUBOWITSCH (de Saliva 1848. 15) fand in 1000 Thln. gemischtem Mundspeichel 0,0621 Grm. Schwefelcyankalium.

Nimmt man die mittlere 24stündige Harnmenge zu 15 C.-C. an, so enthält derselbe nach obigem Mittel ungefähr 0,0472 Grm. Schwefelcyannatrium oder 0,0565 Schwefelcyankalium.

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass es nicht an Beziehungen zwischen der in 24 Stunden in dem abgesonderten Speichel enthaltenen Menge Schwefelcyanalkalis

und dem im Harne vorkommenden fehlt, namentlich wenn man berücksichtigt, wie verschieden die Menge desselben im Speichel verschiedener Personen ist.

Aus dieser Untersuchung folgt, dass eine Schwefelcyanverbindung sich im normalen Harne findet; dieselbe ist mithin unter die normalen Bestandtheile des Harns der Säugethiere aufzunehmen. (Vom Vf. als Separat-Abdr. aus PFLÜGER's Arch. 14. 401 mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Bessemer- und Siemens-Martin-Stahl. Bei einer Vergleichung beider Processe ergiebt sich, dass beim Bessemerprocesse besonders zwei Uebelstände vorhanden sind, nämlich die Schwierigkeit der directen Anwendung von Roheisen, welches Schwefel und Phosphor in merklichen Quantitäten enthält, und die Schwierigkeit der Controle über die Qualität des Productes. Obgleich der erste Uebelstand für die Zukunft in den Vereinigten Staaten, eben wie in England, nicht so tief empfunden werden wird, da sich hier grosse Erzablagerungen an verschiedenen Punkten darbieten, die für die Darstellung von Bessemerroheisen geeignet sind und welche ohne Zweifel in Folge der gesteigerten Anforderung schnell ausgebeutet werden; so veranlasst doch jedenfalls die Erzeugung des für diesen Process geeigneten Roheisens weit mehr Kosten, als die des gewöhnlichen Roheisens, was schon einen beträchtlichen Gegenstand bei einer Ton Schienen ausmacht. Die Schwierigkeit der Controle des Kohlenstoffgehaltes ist auch allgemein bekannt und wirkt ebenfalls auf die Kosten beträchtlich ein. Bei jedem Gusse ist die Bestimmung des Kohlenstoffes erforderlich, zuweilen durch chemische Analyse und dann wieder durch Prüfungen auf mechanischem Wege.

Die Siemens-Martin-Methode ist gegen den Bessemerprocess hinsichtlich dieser Punkte im Vortheile. Es können dabei Eisensorten, die einen höheren Procentgehalt von Schwefel und Phosphor haben, benutzt werden, da man annehmen kann, dass zwei Drittel des Schwefels und drei Viertel des Phosphors bei dem Processe entfernt werden. Die äussersten Enden der Barren, Bruchstücke, alle Arten von Abfall und altes Schmiedeeisen sind zur Benutzung geeignet; mit einem Worte, alle Roheisensorten, die beim Bessemerprocesse nicht zur Anwendung kommen können und Vieles, was sonst als Verlust zu bezeichnen, findet hier Benutzung. Bei dem Siemens-Martin-Processe steht die Qualität des Productes vollständig unter Controle. Zeigt sich das Metall etwa zu irgend einer Zeit zu weich, so kann mehr Roheisen hinzugefügt werden, während, wenn es zu hart erscheint, einfach ein Fortsetzen des Processes für kurze Zeit den richtigen Härtegrad herbeiführen wird. Der Verlust bei dem offenen Flammofenprocesse ist beträchtlich geringer als im Converter; der Behauptung von GRUNER zufolge beträgt er etwa nur die Hälfte. Der grosse Vortheil des Bessemerprocesses liegt dagegen in der bedeutend höheren Production von Stahl an einem Tage und in den dadurch herbeigeführten wohlfeileren Productionskosten. In einigen Fällen hat die Production mit einem Paare 5 Tons-Converters sogar 200 Tons erreicht, während 10 Tons schon als ein gutes Tagewerk für einen Siemensofen angesehen werden. Bei den Abweichungen des Pernot'schen Systemes gegen den Siemens-Martin-Ofen liegt die Aussicht vor, dass man über diesen Gegenstand hinwegkommen wird. Es wird behauptet, dass mit einem Pernot-Ofen 40 Tons von Siemens-Martin Stahl erzeugt werden können, und für diese Behauptung ist eine gute Autorität vorhanden. Wenn sich dieses als wahr zeigt, dann wird mit 6 dieser Oefen eine gleich grosse Production erzielt werden, als mit einem Paare 5 Tons-Converters erlangt werden kann. Die Kosten der Anlage werden sich nicht höher belaufen als die Hälfte einer Bessemer-Anlage; die Qualität des Productes kann vollständig controlirt werden; es können geringere Roheisensorten in Anwendung kommen, als die Bessemer-Praxis erfordert; alle Abfälle können benutzt werden und die Kosten des Stahls, der dem des Bessemerprocesses gleichkommt, würden die des letzteren nicht übersteigen. (Polyt. Review. Philadelphia 1876. I. Nr. 4; B.- u. Hüttenm.-Ztg. 35. 382.)

Ist Ozon ein Begleiter der Oxydation ätherischer Oele? Von CH. T. KINGZETT. Vf. hat zur Erörterung dieser Frage Versuche mit Terpentinöl u. verschiedenen anderen ätherischen Oelen angestellt, dabei die Sauerstoffabsorption und die Reaction des gewonnenen Productes auf Jodkaliumkleister bestimmt. Er schliesst aus seinen Versuchen, dass bei dieser Oxydation allerdings ein auf Jodkaliumstärke wirkender Stoff entsteht, welcher dem Ozon ähnliche Eigenschaften besitzt, allein weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxyd, sondern ein Oxyd des Terpens, $C_{10}H_{10}$, und zwar Terpenoxydhydrat, $C_{10}H_{10}O + H_2O$, ist. (Arch. Pharm. [3] 9. 539; vgl. C.-Bl. 1875. 152.)

Hähne und Maassstäbe aus Bergkrystall werden von H. STERN in Oberstein in vorzüglicher Arbeit und zu relativ billigen Preisen geliefert.

Verhalten der Salicylsäure gegen Essigsäure. Nach einer Mittheil. von R. Fleischer (1876. 719) soll Essigsäure für sich nicht im Stande sein, Salicylsäure aus ihren Salzen auszufällen, wenn nicht zugleich Aether mit einwirke, der die Salicylsäure aufnehme. Diese Beobachtung bedarf der Berichtigung, welche sofort von meiner Seite erfolgt wäre, wenn nicht durch einen Zufall die betr. Journalnummern meiner Durchsicht entzogen gewesen wären. — Essigsäure treibt, wie alle kräftigen Säuren (auch Weinsäure), die Salicylsäure auch ohne Gegenwart von Aether aus den Salzen aus, welche durch schwerere Löslichkeit nicht ein erklärliches Hinderniss bieten. Das Natron-, Kali-, Ammon-, Zinn-, Zink-, Kupfer-, Silbersalz ist von mir in dieser Richtung untersucht und dabei die Beobachtung gemacht worden, dass mit der Zunahme der Schwerlöslichkeit der verschiedenen salicylsauren Salze auch die erforderliche Dauer der Einwirkung der Essigsäure wächst. Aus dem Natron-, Kali-, Ammonsalz fällt die Salicylsäure schnell, bei einiger Concentration sofort aus, bei dem Kupfersalze schon viel langsamer und allmäliger, während das Silbersalz gegen die Einwirkung der Essigsäure unempfindlich zu sein scheint. Da andererseits aber auch die Salicyls. Essigsäure auszutreiben vermag, so dürften die Quantitätsverhältnisse hierbei eine wesentliche Rolle spielen. J. von Heyden.

Technische Notizen.

Weisser und sich röthender Marmor, von X. Landerer. Während der im Alterthume zu Kunstwerken verarbeitete karische Marmor, besonders der aus den alten Gruben von Marpesi, weiss geblieben ist, so zeigen antike Gegenstände aus pentelischem Marmor braunrothe Färbungen in Folge eingesprengter Eisenverbindungen (Schwefelkies, Magneteisenstein), die sich höher oxydiren. Auf den Stellen, wo solche eisenhaltige Gebilde hervortreten, zeigen sich kryptogamische Pflanzen, welche nach dem Philologen Thiersch *Thierschite* genannt sind. Die vor 15 Jahren in Athen aus pentelischem Marmor gebaute Akadamie zeigt schon eine rostbraune Färbung an Tausenden von Stellen. Wollte man einem solchen Gebäude in Zeit von einigen Monaten das Ansehen eines alten, aus der classischen Epoche stammenden geben, so braucht man dasselbe, wie sich Verf. durch Versuche überzeugt hat, nur mit einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid oder Eisenvitriol zu überstreichen, wo dann nach einigen Wochen die gewünschte Färbung hervortritt. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35.** 407.)

Anwendung des Gypses zur Weinbereitung, von X. Landerer. Viele tausende Ctr. Gyps werden in Griechenland zur Bereitung des Pechweines verbraucht, indem man ersteren gebrannt mit Pech dem gährenden Weinmoste zusetzt, um ihn vor dem Sauerwerden zu schützen und ihn zu klären, eine Sitte, die schon aus den homerischen Zeiten stammt. Ausgezeichnet weisse Gypse finden sich auf der Insel Milos zu Wodia, in Sparta an der Keleptina, bei Zarukla in Oberarkadien. Schiffsladungen mit Gyps kommen von der türkischen Insel Kassos. Ein Centner bester Gypssteine kostet etwa 8 Drachmen und man setzt auf je 100 Okka Weinmost 2 Okka im Backofen gebrannten Gyps zu. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **35.** 407.)

Carbolin, ein waschechtes Stempelschwarz (Anilinschwarz) zum Zeichnen der Wäsche. Dasselbe stellt eine ölige Flüssigkeit dar, die sich nicht zersetzt, reine Stempelabdrücke giebt, die Metallstempel nicht angreift und mit der man auch mit der Feder schreiben und die Kupferschablone benutzen kann. Es wird unter obigem Namen von Jacobsen's Fabrik in Berlin (Chausseestr. 39) geliefert. (Ind.-Bl. **14.** 12.)

Selbsterhitzung von Steinkohlen, von Müller. Der Genannte theilt mehrere Fälle mit, in denen Kohlen binnen Kurzem sich so stark erhitzt hatten, dass sie, um weitere Gefahr zu verhüten, auseinander geschaufelt werden mussten. Zur Erkennung einer solchen Erhitzung schlägt Vf. vor, dass man von oben bis unten in die Kohle genügend lange Eisenstangen steckt. Beim Herausziehen derselben fühlt man sogleich, ob und in welcher Höhe eine Erwärmung der Kohlen Statt gefunden hat. (D. Ind.-Ztg. 1876. 477.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 7. **Chemisches Central-Blatt.** 14. Februar 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Th. W. Keates, Ueber die *Darstellung von schwefliger Säure zu Desinfectionszwecken.* Vf. empfiehlt zu diesem Zwecke Schwefelkohlenstoff entweder für sich oder gemischt mit fettem Oele, Petroleum etc. aus einer gewöhnlichen Spirituslampe zu verbrennen. (Chem. N. **34**. 245.)

Schützenberger, Vorläufige Mittheilung über die *Chlorüre des Jods.* Ueber die Einwirkung des Wassers auf diese Verbindungen finden sich unter den bisherigen Angaben der Lehrbücher einige Ungenauigkeiten. So soll das einfache Chlorjod in Wasser ohne Zersetzung löslich sein; dagegen zersetzt es sich nach den Untersuchungen des Vfs. in Berührung mit Wasser sehr bestimmt, wobei $^2/_3$ des Jods sich ausscheiden. Man erhält daher die gleiche Lösung, mag man Einfach Chlorjod oder Dreifach-Chlorjod mit Wasser in Berührung bringen. Die wässerige Lösung des Dreifach-Chlorjodes reagirt auf Ammoniak in einem Verhältnisse von nahezu $4NH_3$ zu JCl_3, wobei sich Jodstickstoff ohne Entwickelung von Ammoniak bildet. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 529.)

H. E. Armstrong, Ueber *Krystallwasserabgabe isomorpher Salze.* Vf. hat Versuche angestellt, um zu erfahren, ob die Wassermenge, welche isomorphe Salze unter gleichen Versuchsbedingungen abgeben, unter einander in einem bestimmten Verhältnisse stehen. Er fand, dass bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure Sulphate von Zink, Magnesium, Nickel und Eisen das Wasser in folgenden Verhältnissen abgeben: Zn 7460, Mg 2685, Ni 1570 und Fe 4015; Aluminium und Chromalaun: Al 0865 und Cr 4624; Nitrate von Kobalt und Magnesia geben: Co 272, Ni 032 und Mn 210. (Chem. N. **34**. 256.)

G. S. Johnson, Bemerkung zur Notiz über das *Kaliumtrijodid*: S. 35. (Chem. N **34**. 256.)

J. B. Hannay, Ueber *Calciumsulphat.* Vf. beschreibt verschiedene Doppel- u. Tripelsalze, welche $CaSO_4$ enthalten und sich an den innersten Wänden einiger Röhren in einer Fabrik abgesetzt hatten. Durch diese Röhren wurden Lösungen geleitet, welche gleichzeitig K_2SO_4, Na_2SO_4, $CaSO_4$, $MgSO_4$ und K_2CrO_4 enthielten, letzteres Salz in relativ grösster Menge. Die Temperatur dieser Lösungen variirte zwischen 40 und 80° C. In einem Falle bestand die Incrustation der Hauptsache nach aus dem Salze $CaK_2(SO_4)+H_2O$, enthielt aber ausserdem noch zwei andere Salze: $CaSO_4,K_2CrO_4 + H_2O$ u. $CaSO_4,2K_2CrO_4$. Die letzteren beiden sind von heller Goldfarbe und in ihrem Aeusseren sehr ähnlich. Durch Einwirkung von Wasser werden sie zersetzt, indem das Kaliumchromat in Lösung geht u. das Calciumsulphat ohne Aenderung der Krystallgestalt zurückbleibt. In einem anderen Rohre fand sich neben grösseren Mengen des Salzes $CaNa_2(SO_4)_2$ noch ein anderes Salz von der Formel $CaSO_4,Na_2SO_4,K_2CrO_4 + H_2O$. Vf. hat hieran einige Versuche geknüpft, um festzustellen, ob die folgende Salzreihe:

$$2CaSO_4 + 4H_2O,\ 2CaSO_4 + 3H_2O,\ 2CaSO_4 + 2H_2O \text{ und } 2CaSO_4 + H_2O$$

existirt. Das erste dieser Salze wird abgeschieden, wenn eine Lösung von Calciumsulphat bei 100° unter gewöhnlichem Drucke abgedampft wird, und das letzte Salz erhält man bei

einem Drucke von 6 Atmosphären. Für Drucke zwischen diesen beiden Grenzen wurde kein constantes Resultat erhalten. Durch Erhitzen von $CaSO_4 + 4H_2O$ (reiner krystallisirter Gyps) auf 118° beginnt das Salz Wasser abzugeben, und bei 150° besitzt der Rückstand die Zusammensetzung $2CaSO_4 + 3H_2O$. Bei 190° geht noch das letzte Molekül Wasser weg u. wasserfreies Sulphat bleibt zurück. Erhitzt man das erste Salz zuerst auf 118°, um die Dissociation einzuleiten, und dann längere Zeit auf 100°, so erhält man einen Rückstand, dessen Analyse der Zusammensetzung $2CaSO_4 + 3H_2O$ nahekommt. Ein solcher von $2CaSO_4 + 2H_2O$ konnte dagegen nicht erhalten werden. (Chem. N. **34.** 256.)

Jul. Philipp, Ueber die *Constitution des Ultramarins.* (Ann. Chem. **184.** 132; C.-Bl. 1876. 611. 818.)

L. F. Nilson, Ueber *Plato- und Diplatonitrite.* Vf. hat eine Reihe von Platindoppelsalzen dargestellt, in denen ein Radical enthalten ist, welches aus 1 Platinatom, 2 vermittelnden Sauerstoffatomen und 4 Nitrosylgruppen besteht:

$=Pt<^{O-NO=NO-}_{O-NO=NO-}$ Dieses dürfte man zweckmässig Platotetranitrosyl nennen. Die dieses Radical enthaltende und mit Lang's saurem salpetrigs. Platinoxydul identische Säure erhält dann den Namen *Platotetranitrosylsäure* oder kürzer *Platonitrosylsäure.* Die Salze derselben nennt Vf. Platonitrite. — Einige andere Salze, welche vom Vf. dargestellt wurden, enthalten ein anderes negatives Radical, das auf 4 Nitrosylgruppen 2 Atome Platin nebst 3 vermittelnden Sauerstoffatomen enthält:

$O<^{Pt-O-NO=NO-}_{Pt-O-NO=NO-}$ Es wird Diplatotetranitrosyl und die entsprechende freie Säure *Diplatonitrosylsäure*, die Salze Diplatonitrite genannt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1722.)

F. Wöhler, Notiz über das *Verhalten des Palladiums in der Alkoholflamme.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1713; Ann. Chem. **184.** 128.)

4. Organische Chemie.

W. Heintz, Zur Kenntniss des *Dehydrotriacetonamins.* Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins nach der Methode von Sokoloff und Latschinoff hat Vf. eine grössere Menge salzsaures Dehydrotriacetonaminplatinchlorid erhalten (im Ganzen 7,8 Grm.) und hoffte dadurch Gelegenheit zu gewinnen, die Eigenschaften dieser Acetonbasis näher kennen zu lernen, sowie auch andere Verbindungen derselben darzustellen; doch hat dies in keiner Weise gelingen wollen, da sowohl die Salze als auch die freie Basis an der Luft sehr rasch veränderlich ist und die Verbindungen in keinem analysirbaren Zustande gewonnen werden konnten. Er theilt indessen seine Versuche ausführlich mit in der Hoffnung später von den dabei gemachten Erfahrungen Nutzen ziehen zu können. (Ann. Chem. **183.** 276.)

W. Heintz, Eine *sechste Acetonbasis.* Aus den in voriger Notiz genannten Mutterlaugen wurde auch noch ein Platindoppelchlorid gewonnen, dessen Analyse es wahrscheinlich machte, dass in ihm als wesentlicher Bestandtheil das *Dehydrodiacetonamin* enthalten war. Er führt alle die Gründe an, welche für diese Wahrscheinlichkeit sprechen. (Ann. Chem. **183.** 283.)

W. Städel und **L. Rügheimer,** Ueber die *Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol.* Die Vff. haben die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloracetylbenzol, bei welcher sie früher (1876. 565) einen Körper von der Zusammensetzung des Benzoylcarbinols erhalten zu haben angaben, näher studirt und theilen die Resultate dieser Versuche mit. Am glattesten verlief die Reaction unter Anwendung von Aether. Reines trocknes Chloracetylbenzol wurde in wenig Aether gelöst und in diese Lösung in Intervallen von 10 bis 12 Stunden mehrere Male trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Von Zeit zu Zeit schien sich die Masse etwas zu erwärmen, sie wurde deshalb zeitweilig abgekühlt; jedoch war es auch hier nicht zu vermeiden, dass sich dieselbe roth färbte, was auf die Bildung allerdings nur kleiner Mengen von Nebenproducten hinweist. Während des ca. 5—7 Tage langen Stehens dieser ätherischen Flüssigkeit hatten sich nicht unbeträchtliche Mengen von Krystallen abgeschieden; die ätherische Lösung wurde von den Krystallen getrennt und verdunstet. Die Krystalle waren ein Gemisch von Salmiak mit einer organischen Verbindung, die sich leicht durch Krystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande erhalten liess; ebenso konnte aus dem Verdampfungsrückstande der ätherischen Lösung wieder der schon erwähnte stickstofffreie Körper abgeschieden werden. Ausser Salmiak, einer kleinen Menge unveränderten Chloracetylbenzols und einer Spur harziger rother Materie fanden sich als die Producte der Einwirkung kalten ätherischen Ammoniaks auf Chloracetylbenzol nur zwei organische Verbindungen, welche sich bei näherer Untersuchung beide als chlorhaltig und nach der Formel $C_{16}H_{13}O_2Cl$ zusammengesetzt erwiesen. Der *erste Körper*, $C_{16}H_{13}O_2Cl$, schmilzt bei 117°, löst sich ziemlich in Alkohol, Aether und derartigen

Lösungsmitteln und krystallisirt in den oben schon beschriebenen Formen. Der *zweite Körper*, $C_{16}H_{13}O_2Cl$, schmilzt bei 154—155°, ist in Alkohol, Aether und derartigen Lösungsmitteln schwerer löslich als der erste Körper u. krystallisirt aus Alkohol in isolirten säulenförmigen Krystallen. Beide Körper unterscheiden sich ausserdem noch durch ihr Verhalten beim Erhitzen — der letztere sublimirt leicht unzersetzt, während der erstere eine theilweise Zersetzung zu erleiden scheint — und gegen chemische Reagentien, vor Allem gegen Oxydationsmittel, welche den ersteren leicht unter Bildung von Benzoësäure angreifen, während der letztere ihrer Wirkung länger widersteht und wie es scheint ausser Benzoësäure noch eine andere aromatische Säure liefert. Die Entstehung dieser beiden Verbindungen wird aus folgender Gleichung verständlich:

$$2C_6H_5COCH_2Cl = HCl + C_{16}H_{13}O_2Cl.$$

Ob nun beim Austritte der Salzsäure aus 2 Molekülen Chloracetylbenzol das Wasserstoffatom aus der Seitenkette oder aus dem Kerne des einen Moleküls genommen wird, kann noch nicht mit Bestimmtheit entschieden werden; jedoch scheint das Letztere deshalb wahrscheinlicher, weil sich so die Bildung zweier Isomeren leicht verstehen lässt. Die Vff. ziehen daher die Formel $C_6H_5-CO-CH_2-C_6H_4-CO-CH_2Cl$
der anderen $C_6H_5-CO-CHCl-CH_2-CO-C_6H_5$
vor. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1758.)

Th. Zincke und **Blatzbecker**, Ueber *Benzylisoxylol und Benzylisophtalsäure*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1761.)

B. Reymann, Ueber die *Condensationsproducte der Orthohomologen des Benzols*. Die Mittheilung von Ladenburg (1876. 820) veranlasst den Vf. über die Resultate einer ähnlichen Untersuchung vorläufig zu berichten. Wenn man das Gemenge der Bromtoluole (welches man erhält, wenn man tropfenweise Brom zu abgekühltem Toluol setzt und daraus durch Einwirkung von Kälte den grösseren Theil der festen Verbindungen entfernt) in Benzol löst und diese Lösung mindestens 1 Woche lang mit Natrium in Berührung lässt, so färbt sich die Flüssigkeit allmälig dunkler, nimmt einen unangenehmen Geruch an und ölige Substanzen scheiden sich ab, während das Natrium stark angegriffen wird. Entfernt man hierauf mittels der Filterpumpe die öligen Stoffe, destillirt im Vacuum und behandelt das zwischen 170 und 190° übergehende Destillat in Benzollösung wiederholt mit neuen Mengen Natrium, so erhält man schliesslich nach der Rectification ein farbloses Oel, welches constant bei 180° (uncorr.) siedet. Dieses ist fast reines *Orthobromtoluol*. 45 Grm. von diesem wurden in einem Ballon in völlig reinem Benzol gelöst, mit 75 Grm. Methyljodür und 23 Grm. Natrium versetzt, der Ballon dann mit einem Rückflusskühler versehen und mehrere Tage in einer Kältemischung stehen gelassen. Selbst unter diesen Bedingungen geht die Reaction mitunter sehr stürmisch von Statten. Die von dem überschüssigen Natrium und Bromnatrium getrennte Flüssigkeit wurde mittels der Filterpumpe filtrirt und dann fractionirt, wobei ein bei 140° (uncorr.) siedender Kohlenwasserstoff gewonnen wurde, welcher seinem äusseren Ansehen nach den aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich war und die Zusammensetzung des Xylols besass. Um sich von seiner Reinheit zu überzeugen, oxydirte Vf. ungefähr 5 Grm. durch Chromsäure in essigs. Lösung und erhielt nur Spuren von Terephtalsäure. Vf. bereitete sich grössere Mengen von diesem Orthoxylol, chlorirte dasselbe bei Siedetemperatur und erhielt ausser einem kohligen Absatze zwei gut charakterisirte Verbindungen. Das *Monochlororthoxylol*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}$, ist flüssig und siedet bei 197—199°; sein Dampf greift Augen, Haut und Schleimhäute an; in frisch destillirtem Zustande ist es farblos, färbt sich aber bald rosa und später immer dunkler. Ausser dieser Verbindung erhielt man noch einen anderen bei 125° siedenden Körper, welcher fest ist und aus Aether in sehr schönen Tafeln krystallisirt, die bei 103° schmelzen. Der Analyse zufolge ist diese Verbindung *Dichlororthoxylol*. — Ferner wurden grössere Mengen des Dichlorxylols am Rückflusskühler mit Kalium aus wässeriger Lösung destillirt. Hierbei erhielt man eine harzige Masse u. die Flüssigkeit nahm einen Geruch nach bitteren Mandeln an, veranlasst durch ein höheres Homologes des Benzaldehyds, welches unter Elimination von Wasser nach folgender Gleichung entstehen kann:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHCl_2\\CH_3\end{matrix} + 2KOH = C_6H_4<\begin{matrix}COH\\CH_3\end{matrix} + 2KCl + H_2O.$$

Dieser Aldehyd wird sich wahrscheinlich in Berührung mit dem Kali polymerisirt und in jene harzige Masse verwandelt haben. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26**. 532.)

C. Liebermann, Zur *Constitution des Oxythymochinons*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1778.)

Th. Zincke und **L. Klippert**, Ueber *Paraxylendicarbonsäure*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1766.)

Th. Zincke, Ueber die *Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Hydro- und Isohydrobenzoin*. Ueber *Pinakone und Pinakoline*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1769.)

C. Liebermann und **M. Waldstein**, *Emodin aus der Rinde von Rhamnus frangula*. (Ber. Chem. Ges. **9**. 1775.)

E. v. Gerup-Besanez, Ueber das *Ostruthin.* Dieser krystallisirbare Bestandtheil aus der Imperatoriawurzel, welchen Vf. vor 2 Jahren zuerst aufgefunden hat (1874. 359) ist jetzt durch Verarbeitung grösserer Mengen der Wurzel in solchen Quantitäten dargestellt worden, dass eine nähere Untersuchung desselben möglich war. Vf. beschreibt zuerst die Darstellung. Was die Eigenschaften betrifft, so scheidet sich das Ostruthin beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in grösseren derben Krystallen aus, welche nach den Messungen von Fr. Pfaff dem triklinen Systeme angehören. Schmelzp. 115°, Erstarrungsp. 91°. Es ist geruchlos, nahezu geschmacklos und lässt sich leicht zu einem weissen, stark elektrischen Pulver zerreiben. Rasch auf Platinblech erhitzt schmilzt es, bräunt sich, fängt Feuer, brennt mit leuchtender russender Flamme und hinterlässt eine glänzende, bei weiterem Erhitzen ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Vorsichtig in einem Retörtchen über seinen Schmelzpunkt erhitzt färbt es sich gelb, dann bräunlich und entwickelt unter feinblasigem Aufschäumen Dämpfe, welche sich in der Vorlage zu einem dicklichen blassgelben Oele von canadabalsamähnlichem Geruche verdichten, während in dem Retörtchen eine schwarze kohlige Masse zurückbleibt. Ostruthin ist unlöslich in kaltem, nur spurenweise löslich in kochendem Wasser, in welchem es zusammensintert ohne zu schmelzen, wenig löslich in Benzol und Petroleumäther, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Kalter Alkohol nimmt weniger davon auf wie heisser, während es in Aether auch bei gewöhnlicher Temperatur sich sehr leicht und reichlich löst. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach himmelblau, vermischt man sie aber mit etwas Wasser, so zeigt sich prachtvoll blaue Fluorescenz, nur mit jener der Aesculinlösungen vergleichbar. Vermischt man die alkoholischen Lösungen mit Wasser bis zur bleibend milchigen Trübung, so fällt das Ostruthin allmälig in haarfeinen Nadeln oder Blättchen heraus. Die Lösungen des Ostruthins sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben und optisch inactiv. Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_{14}H_{17}O_3$. Dargestellt wurden: das salzsaure, bromwasserstoffsaure und jodwasserstoffsaure Salz, sowie das Acetylostruthin, $C_{14}H_{16}(C_2H_3O)O_3$. Mit Kali geschmolzen giebt das Ostruthin Resorcin, Essigsäure und Buttersäure; mit verdünnter Salpetersäure *Trinitroresorcin (Styphninsäure)*; mit Chlor und Brom entstehen Substitutionsproducte: erstere konnten nicht völlig isolirt werden, von letzteren wurden das Tri- u. das Tetrabromostruthin erhalten. (Ann. Chem. **183.** 321.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Peltz, Ueber den *indischen Hanf* und dessen wirksamen Bestandtheil. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **15.** 705.)

Erlenmeyer, Ueber die *Darstellung der ungeformten Fermente.* Vf. hat sich durch Versuche überzeugt, dass man zur *Extraction von Labmagen* eine kalt gesättigte Lösung von Salicylsäure anwenden kann, ohne die Wirkung des Fermentes zu beeinträchtigen. Die näheren Angaben bezeugen, dass diese Methode wohl zur Reindarstellung des Fermentes führen kann. Eine ähnliche Wirkung erzielt man auch mit Ameisensäure und zwar in einer Verdünnung von 1 Thl. Säure (1,205 spec. Gew.) zu 1000 Thln. Wasser. (Sitzungsber. der bayr. Akad. d. W. 1875. 82; Ztschr. anal. Chem. **15.** 496.)

W. Bredschneider, Beiträge zur Kenntniss der *Vorstufen des Harnstoffes* u. der *Oxydation aromatischer Verbindungen im Thierkörper.* Vf. hat Hunde mit Leucin gefüttert, hauptsächlich in der Absicht, auf Zwischenstufen zwischen Leucin und Harnstoff zu untersuchen. Er erhielt in geringer Menge eine Säure von 25 p. c. C u 6,0 p. c. H-Gehalt, sonst keine charakterisirten Substanzen. Die Harnstoffbestimmungen in einer Versuchsreihe zeigten ein geringes Anwachsen des Harnstoffes. Die Zahlen sind: 10,32—10,57—10,15—9,96—11,04—11,44—9,96—10,42—10,12. Der Hund erhielt an zwei Tagen je 20 Grm. Leucin (40 Grm. Leucin entsprechen 8,3 Grm. Harnstoff — die Vermehrung betrug im vorliegenden Falle nur etwa $2^1/_2$ Grm.) — Die Versuche mit Aethylbenzol führten zu keinem bestimmten Resultate; Vf. glaubt die Bildung von Phenylessigsäure daraus annehmen zu können. (Med. C. Bl. **14.** 942.)

A. Strümpell, Ueber das *Vorkommen von unterschwefliger Säure im Harn des Menschen.* Vf. hat diese Säure, welche Schmiedeberg und Meissner bereits als constanten Bestandtheil des Katzenharns und einen häufigen des Hundeharns nachgewiesen haben, jetzt auch im Harn eines Typhuskranken aufgefunden. (Ztschr. analyt. Chem. **16.** 134.)

E. Külz, Zur Kenntniss des *menschlichen Leberglykogens.* Vf. erhielt aus etwa dem 10. Theile der Leber eines Diabetikers neben Zucker 0,685 Grm. Glykogen, obwohl die Section erst 12 Stunden nach dem Tode Statt fand und 34 Stunden vor dem Tode die letzte Nahrung aufgenommen war. Das Glykogen zeigte die normalen Eigenschaften. Der daraus durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhaltene Zucker drehte rechts und war gährungsfähig. (Pflüg. Arch. **13.** 267; Med. C.-Bl. **14.** 951.)

M. Davy, Ueber den *organischen Staub in der Luft.* Das meteorologische Observatorium von Montsouris ist von der Pariser Verwaltungsbehörde beauftragt worden, in verschiedenen Theilen der Stadt klimatologische Observatorien zu errichten, welche neben

anderen Aufgaben im Dienste der Hygieine sich namentlich auch mit der Untersuchung des in der Luft schwebenden organischen Staubes zu beschäftigen haben. Bereits vor Beginn der regelmässigen Arbeiten (1. Januar 1877) sind einige Versuche, namentlich in der Caserne Prinz-Eugen, ausgeführt worden, welche in Folge einer dort herrschenden Epidemie evacuirt werden musste. Das Wasser eines künstlichen Thaues, den man in dem seit mehreren Tagen unbewohnten Krankensaale erzeugt hatte, wurde mikroskopisch untersucht und zeigte sich von grosser Reinheit; aber indem man den Fussboden dieses Saales sowie den der übrigen Zimmer in den anderen Etagen zusammenkehrte, konnte man einen schwarzen Staub sammeln, welcher in reinem Wasser vertheilt eine Unmasse fadenförmiger Vibrionen mit langsamer Bewegung zeigte, und darunter auch einige vibrirende Punkte, welche mit grosser Schnelligkeit ihren Platz fortwährend änderten. Die Fensterstöcke mehrerer Räume in der 3. Etage lieferten eine besonders reiche Ausbeute. Aus einem Zimmer erhielt man eine Staubmasse, welche mit Wasser befeuchtet sogleich einen fauligen Geruch entwickelte. Unter dem Mikroskope erblickte man verschiedene Algen, besonders Coccochloris Brebissonii, eine sehr ansehnliche Menge von Vibrionen, Bakterien und Monaden. Dieser Staub musste, während der Saal von Kranken besetzt war, fortwährend in der Luft geschwebt haben, eingeathmet worden sein und sich auch den Nahrungsmitteln und Getränken mitgetheilt haben. — Verf. führt verschiedene andere Orte der Stadt Paris an, wo sich Staub ähnlicher Art mit einem mehr oder weniger reichlichen Gehalte an Vibrionen findet. Auch die Luft von Paris enthält mikroskopische Organismen von äussserster Kleinheit, doch nach Zeit und Ort der Menge nach verschieden, sei es, dass dies durch zeitweilige Regengüsse bewirkt wird, sei es, dass diese Organismen sich in mobilen Schwärmen bewegen. In einzelnen Strassen indess zeigte die Luft dauernd einen grösseren Gehalt als in anderen. Es ist ziemlich wahrscheinlich, dass die gegenwärtig in einzelnen Vierteln von Paris und besonders in der Caserne Prinz Eugen herrschende Epidemie diesem ganz localen Einflusse eines organischen Staubes ihre Entstehung verdankt. Wenn dies begründet ist, so würde sich hieraus zugleich ergeben, welche Vorsichtsmaassregeln man in Casernen und ähnlichen Gebäuden anzuwenden hat: Tünchen der Wände mit Kalkmilch, Waschen der Fussböden von Zeit zu Zeit mit schwarzer Seife, oder besser noch statt der Fussböden von Holz solche aus Asphalt. (C. r. **83.** 1304.)

Buchheim, Ueber die *pharmakologische Gruppe des Piperins und Atropins.* (Med. C.-Bl. **14.** 940.)

A. Ripping, Ueber *künstliches Kirschlorbeerwasser.* (Arch. Pharm. [3] **9.** 526.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. Ulrich, Ueber eine *Wismuthgrube zu Mount Ramsay in Tasmanien.* Verf. berichtet über einen in Granit vorkommenden Gang von gediegen Wismuth in Körnern und Krystallen mit Gold, Aren-, Kupfer- und Magnetkies, Ilmenit, Scheelit, Flussspath und Axinit in Hornblendegestein. Während der Kupfergehalt nicht von Bedeutung ist, so ist Wismuth, und wenn das Erz auch nur 3 p. c. enthält, bei der Seltenheit in der Gegend und bei seinem hohen Preise mit Vortheil zu gewinnen, desgleichen der Goldgehalt. Die Behandlung des Erzes könnte etwa folgende sein: Walzen, Classificiren in Trommeln, Siebsetzen und Stossherdarbeit, Rösten der Kiese im Flammofen, Ausziehen d. Goldes durch Quecksilber. (B.- u. Hüttenm.-Z. **35.** 447.)

Des Cloizeaux, Ueber die Existenz, die optischen und krystallographischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des *Mikroklins*, einer neuen Varietät des triklinen Kalifeldspaths, nebst Bemerkungen über die mikroskopischen Untersuchungen des Orthoklas und verschiedener trikliner Feldspathe. (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 433.)

E. Ludwig, Ueber den *Pyrosmalith.* Vf. hat die Analyse dieses Minerals wiederholt und ist zu der empirischen Formel $Si_6Fe_5Mn_5H_{24}O_{32}Cl_2$ gelangt. Er stellt auf Grund dieser Formel eine Structurformel auf und gedenkt dann auch der Analysen anderer Forscher. (Ann. Chem. **183.** 359.)

7. Analytische Chemie.

J. Dreschfeld, Eine neue *Tinctionsflüssigkeit für histologische Zwecke.* Dieselbe besteht in einer Lösung von 1 Th. Eosin in 1000—1500 Th. Wasser. (Med. C.-Bl. 1876. 705.)

Al. Müller, *Apparat zur mechanischen Bodenanalyse.* (Landw. C.-Bl.; Zeitschr. anal. Chem. **16.** 83.)

A. Bielohoubek, *Maassanalytische Bestimmung des Phosphors.* Nach dieser Methode wird zuerst die Phosphorsäure durch Uranlösung gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Schwefelsäure gelöst, reducirt und mit Chamäleon titrirt. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 104.)

Al. Jandousch, Vergleichende Versuche über Anwendung des *Natrium-Quecksilberamalgams und des Zinks bei der Ausführung der Arsenprobe* nach Hager. Davy empfiehlt zur Entwickelung von Wasserstoff, den man als Mittel zum Nachweise von Arsen benutzen

will, ein Amalgam aus Natrium und Quecksilber, weil diese Metalle in der Regel arsenfrei sind (1876. 668). Es ist ganz gewiss angenehm, namentlich dort, wo man sich nicht in kurzer Zeit ein anderes Material verschaffen kann, wenn das gekaufte arsenhaltig befunden wurde, einen Ersatz für Zink und Schwefelsäure zu haben, und es möge hier daher das Ergebniss einiger angestellten Versuche mitgetheilt werden. Die von Davy empfohlenen Verhältnisse für Natrium und Quecksilber sind 1 und 8. Das Amalgam entwickelt schon mit Wasser allein Wasserstoffgas. Der eine Vortheil ist also, dass keine Säure zugesetzt werden muss, wenn man die Reinheit des Amalgams nachweisen und weiter damit prüfen will. Die Entwickelung des Gases ist eine mässige, wenn man mit Wasser allein arbeitet und würde sich bei einem Amalgam von angeführten Verhältnissen ohne Säurezusatz kaum so steigern lassen, dass man auch Spiegel von Arsen erzeugen könnte, um sie bei einer Beweisführung vor dem Gerichte vorlegen zu können. Möglich, dass eine Anderung der Verhältnisse zwischen Natrium und Quecksilber das Amalgam auch zu dieser Beweisführung geeignet machen wird.

Von Davy ist das Amalgam als Ersatz des Zinks bei der Hager'schen Arsenprobe empfohlen worden; Arsenwasserstoff wird durch Silbernitrat so umgewandelt, dass metallisches Silber, arsenige Säure, freie Salpetersäure und Wasser auftreten; es entsteht ein schwarzer Fleck, wenn man das mit Arsenwasserstoff gemengte Wasserstoffgas auf einen mit Silbernitrat benetzten Pergamentpapierstreifen einwirken lässt; in dieser Weise hat Hager die oben angeführte Reaction zum As-Nachweise benutzt. Dazu braucht man keinen sehr kräftigen Gasstrom, ein solcher, wie er aus dem Amalgam und Wasser allein entwickelt wird, ist zu dieser Reaction ausreichend. Aber wenn man keinen kräftigeren Gasstrom braucht, wie z. B. bei der eben genannten Arsenprobe, da macht die Wahl des Zinks keine solche Schwierigkeit, als wenn man einen kräftigeren Gasstrom haben muss, um ohne Gefahr die Glasröhre zu glühen und Spiegel von metallischem Arsen zu erzeugen Völlig reines, also auch arsenfreies Zink lässt sich um denselben Preis herstellen, wie das Natrium-Quecksilberamalgam, aber es entwickelt selbst beim Anwärmen und viel Säurezusatz so langsam Wasserstoffgas, dass man es im Marsh'schen Apparate nicht gerne verwendet; der an verschiedenen Stellen empfohlene Platinchloridzusatz hilft (nach des Verfs. Erfahrung wenigstens) nicht immer, überdies wendet man bei Arsenuntersuchungen, die man mit dem Marsh'schen Apparate entscheiden will, nicht gerne einen dritten Körper an, den man ebenfalls früher erst untersucht haben soll. Dieses erschwert eben manchmal die Benutzung des Marsh'schen Apparates. — Ein Zink aber, das ganz arsenfrei ist und doch reichlich Arsenwasserstoff entwickelt, ist als Handelswaare nicht so häufig anzutreffen.

Wendet man Pergamentpapier an, das man mit Silbernitratlösung benetzt, so ist eine solche angesäuerte zu empfehlen, da, wie Verf. sich überzeugte, eine neutrale Lösung am Papiere leichter einer Bräunung durch Reduction unterliegt, auch wenn das Papier nicht einem Arsenwasserstoffstrome ausgesetzt war, als eine angesäuerte. Ein mit angesäuerter Sibernitratlösung betupftes Pergamentpapier, reinem H-strome ausgesetzt und dann noch 48 Stunden am Lichte gelassen, färbte sich kaum merkbar bräunlich, nach 4 bis 5 Tagen blos bräunlich, doch ohne einen metallischen Glanz zu zeigen, wie wenn arsenhaltiges Wasserstoffgas darauf eingewirkt hat. Verf. wendete nachstehende Silbernitratlösung an: 0,25 Grm. salpetersaures Silber, 5 Grm. Wasser und 2 Tropfen Salpetersäure. Ist die Flüssigkeit arsenhaltig, so geht die Reaction auf das Silbernitrat, wenn der Gasstrom etwas stärker ist, in einigen Augenblicken vor sich; die Arsenmenge kann ganz unbedeutend sein, z. B. 0,0004 Grm. arsenige Säure in der ganzen Flüssigkeit, auch noch geringer, doch wird sie bei 0,00008 As_2O_3 = 0,00007 As schon etwas unsicher. Die Erscheinung war fast gleich, ob man Natriumamalgam und Wasser oder Zink und Schwefelsäure verwendete. Ist zu dem chemisch reinen Zink und der Schwefelsäure die arsenhaltige Lösung mit der selbst so geringen Menge As_2O_3 = 0,0004 zugesetzt worden, so ist die Gasentwickelung sehr bedeutend verstärkt. Diese Erscheinung ist bekannt. Die Wirkung des Platins war weit schwächer als die des Arsens.

Wichtig ist Davy's Angabe, dass Arsensulphide ebenfalls die Arsenreaction geben, wenn Natriumamalgam zur Wasserstoffentwickelung gedient hat. Was die auf diesem Wege mögliche Trennung des Arsens von Antimon anbelangt, von der Davy spricht und die wirklich wegen der Einfachheit einen Werth hätte, so verlangt sie genauere Erforschung. Es scheint selbst nur die blosse Erkennung von wenig As neben Sb etwas erschwert zu sein, da die Wasserstoffentwickelung in der alkalischen Flüssigkeit sehr träge ist. Es wird angegeben, dass in alkalischen Flüssigkeiten Antimonwasserstoff nur spurenweise auftritt, während Arsenwasserstoff in ausreichender Menge entwickelt wird; erst nach dem Ansäuern (am besten mit Weinsäure) soll reichlich Antimonwasserstoff sich bilden. Nach Zusatz von reinem Antimonoxychlorid, entsprechend 0,0006 Sb, zu dem aus Natriumamalgam und Wasser bestehenden Inhalte des Entwickelungskölbchens beobachtete Vf. nach 10 Min. langer Dauer der Einwirkung auf dem mit Silbernitrat benetzten Pergamentpapier keine Aenderung; es war fast keine Gasentwickelung wahrnehmbar, so lange nicht etwas Säure (verd. Schwefelsäure) zugesetzt wurde. Aber auch nach längerer Zeit und weiterer Zugabe

von Schwefelsäure entstand in dem einen Falle keine Veränderung, obzwar die Flüssigkeit zuletzt saure Reaction hatte. Uebrigens ist die Trennung von Antimon und Arsen, die sich auf das Verhalten des Antimon und Wasserstoffes dem Silbernitrat gegenüber gründet, schon lange in der analytischen Chemie im Gebrauche, nur wird sie in anderer Art bewerkstelligt, aber diese muss vorläufig doch als die angesehen werden, welche mehr Vertrauen verdient. Da bei Gegenwart des Antimons die H-Entwicklung nur sehr träge war und um so schwächer wurde, je mehr sich die Lösung mit Natriumhydroxyd sättigte, so würde es jedenfalls eine zu lange Zeit brauchen, um, wenn As und Sb beisammen wären, das As in Form von Arsenwasserstoff aus der alkalischen Lösung auszutreiben und dann auf irgend eine Weise das Sb zu bestimmen.

Um sich zu vergewissern, ob die entstandenen Flecken von As oder Sb herrühren, empfiehlt Davy, das Papier mit Schwefelammonium zu behandeln, und die Lösung, die entweder Schwefelarsen oder Schwefelantimon enthält, einzudampfen; es bleibt gelbes Schwefelarsen oder orangefarbenes Schwefelantimon zurück; nur das letztere löst sich in Salzsäure auf. Diese Reaction kann auch dazu dienen, um zu untersuchen, ob nicht eine Reduction des Silbernitrats durch andere Einwirkung, als jene des Arsens oder Antimonwasserstoffes Statt gefunden hat. (Pharm. Post; Pharmac. Centralhalle **17.** 419. 429.)

L. Finot und **A. Bertrand**, Ueber die *Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in den alkalischen Sulphocarbonaten.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 142; C.-Bl. 1876. 823.)

V. Cornil, Heschl und **R. Jürgens**, Ueber eine *neue Amyloidreaction.* Die Genannten haben unabhängig von einander ein neues Reagens auf amyloid degenerirte Körpertheile gefunden, welches sowohl an frischen wie gehärteten Präparaten anwendbar ist und sich vor dem seither gebrauchten Jod durch seine Schärfe und Dauerhaftigkeit in Glycerin und Farrant'scher Lösung auszeichnet. Die amyloiden Theile färben sich schön roth, nicht amyloide blau. Heschl benutzt die violette Schreibtinte von Leonhardi in Dresden, Cornil und Jürgens dagegen reines Methylanilin. (Med. C.-Bl. 1876. 266; Zeitschr. analyt. Chem. **16.** 131.)

E. Fremy, Allgemeine Methode zur *Analyse vegetabilischer Gewebe.* (C. r. **83.** 1136.)

Fordes, Verfahren zur *Auffindung des Fuchsins im Weine.* Man nimmt 10 C.-C. Wein, schüttelt denselben in einem Probirröhrchen einige Secunden lang mit 20 Tropfen reinem Ammoniak, fügt 10 C.-C. Chloroform hinzu und wendet das Probirgläschen mehrmals ruhig um, damit eine Emulgirung des Chloroforms, welche die rasche Abscheidung desselben beeinträchtigen würde, verhütet wird. Dann bringt man das Ganze in einen kleinen Scheidetrichter u. lässt das Chloroform in eine Porcellanschale abfliessen, bringt ein Stück weissen Seidenstoff hinein und erwärmt vorsichtig auf dem Sandbade. In dem Maasse, wie sich das Chloroform verflüchtigt, erscheint das Fuchsin auf der Seide und färbt diese rosa. Gegen das Ende der Operation setzt man etwas Wasser hinzu und fährt fort zu erhitzen. Auf diese Weise gelingt es, den Farbstoff auf der Seide zu fixiren, welche je nach der Menge des vorhandenen Fuchsins mehr oder weniger dunkel gefärbt erscheint. Um sich zu überzeugen, ob die Färbung auch wirklich von Fuchsin herrührt, bringt man die gefärbte Seide in etwas Ammoniak: Die Rosafarbe verschwindet sofort und tritt nach Verjagung des Ammoniaks durch Wärme wieder auf. Man soll nach dieser Methode noch $^1/_{10}$ Milligrm. Fuchsin in 1 Lit. Wein nachweisen können. Beträgt der Gehalt noch weniger, so ist das Verfahren in gleicher Weise anwendbar, wenn man den Wein zuvor concentrirt und nur ein sehr kleines Stück Seidenzeug anwendet. — Das Verfahren gestattet auch eine quantitative Schätzung der Verfälschung, wenn man folgendermaassen verfährt. Man stellt sich eine Scala gefärbter Seide her, indem man Wein mit verschiedenen bekannten Mengen Fuchsin versetzt u. damit in der beschriebenen Weise gleich grosse Stücke desselben Seidenstoffes färbt. Man braucht dann nur das bei der Untersuchung eines fraglichen Weines erhaltene Resultat mit dieser Farbenscala zu vergleichen, um die Menge des Fuchsins berechnen zu können. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26.** 487; C. r. **83.** 980.)

Ausserdem empfiehlt Verf. noch ein anderes Verfahren zur Auffindung des Fuchsins. Wasserfreies Chloroform löst langsam ein wenig Fuchsin auf und nimmt damit eine violetrothe Färbung an. Schüttelt man diese Lösung mit Wasser, so entzieht ihr letzteres den Farbstoff und das Chloroform erscheint wieder farblos. Filtrirt man die Lösung, so läuft das Chloroform ungefärbt hindurch und das Fuchsin bleibt auf dem Filter. Schüttelt man Chloroform mit einer Lösung von Fuchsin in wässrigem Alkohol (14 p. c.), so erhält man eine rothe Emulsion und das Chloroform färbt sich nicht. Das Chloroform färbt sich ebensowenig, wenn man es mit Fuchsinwein (1 Cgrm. Fuchsin im Liter) schüttelt, sondern erzeugt blos eine violetrothe Emulsion. Dieses Verhalten des Chloroforms gegen Fuchsin bei Gegenwart von Wasser bringt Vf. mit seiner obigen Untersuchungsmethode in Verbindung und gründet darauf zwei neue Verfahren:

1. Verfahren. Man behandelt 10 C.-C. Wein mit 10 Tropfen oder 1 C.-C. Ammoniak und 10 C.-C. Chloroform, wie oben angegeben, und vermeidet auch hierbei das Schütteln der Röhre, um die Emulgirung der Flüssigkeit zu verhüten. Hierauf trennt man das Chloroform durch einen Scheidetrichter, fängt es in einer Probirröhre auf, fügt etwas

Wasser hinzu, so dass sich davon ungefähr 1 C.-C. über dem Chloroform befindet, und sättigt durch überschüssige Essigsäure. Das regenerirte Fuchsin trennt sich von dem Chloroform und wird von dem aufschwimmenden Wasser aufgenommen, welches sich dadurch mehr oder weniger stark färbt. Diese Probe lässt sich in 3 Min. ausführen und gestattet mit Bestimmtheit noch 1 Mgrm. Fuchsin in 1 Lit. Wein nachzuweisen.

2. *Verfahren.* Man mischt wie vorher in einer Proberöhre Wein, Ammoniak u. Chloroform, nimmt aber nur 5 C.-C. Chloroform; sobald sich letzteres am Boden der Röhre angesammelt hat, lässt man einen etwa 2—3 Mgrm. schweren Krystall von Citrons. hineinfallen. Diese sättigt das Ammoniak und regenerirt das Fuchsin, welches sich auf dem Krystalle mit schön rother Farbe ansetzt. Das Verfahren ist ebenso rasch und fast ebenso empfindlich als das vorhergehende. (C. r. **83.** 1045.)

M. Wickemann, *Spectralanalytische Bestimmungen des Hämoglobingehaltes des menschlichen Blutes.* (Ztschr. anal. Chem. **16.** 131.)

P. Picard, *Bestimmung des Harnstoffs im Blute.* Verf. empfiehlt ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs im Blute, welches zwei Vortheile gewährt: 1. Man braucht nur eine kleine Menge Blut und kann sonach leicht vergleichende Proben mit dem Blute desselben Thieres vornehmen; 2. die Prüfung ist leicht auszuführen und hinreichend genau. Die Ausführung geschieht in folgender Weise. 50 Grm. Blut werden mit 50 Grm. krystallisirtem nicht verwittertem schwefelsauren Natron unter fortwährendem Umrühren gekocht. Hierauf ersetzt man das ursprüngliche Gewicht durch Hinzufügung von Wasser und bringt das Ganze auf ein Filter oder presst zuerst die coagulirte Masse aus und filtrirt dann. Von dem klaren Filtrate werden 50 Grm. abgewogen. Diese bringt man durch einen mit einem Hahne versehenen Trichter in einen Ballon, welcher ausserdem noch mit einem Gasableitungsrohre versehen ist, spült das Gefäss, welches die 50 Grm. Flüssigkeit enthielt, mit Wasser aus und giesst dieses durch denselben Trichter. Darauf fügt man 20 C.-C. reiner Salzsäure hinzu und erhitzt zum Sieden, bis die Luft aus dem Ballon verjagt ist. In diesem Augenblicke verbindet man durch eine geeignete Vorrichtung das Gasaus strömungsrohr mit einem aus mehreren Gefässen bestehenden Apparate, welcher eine genügende Menge Barytwasser enthält. Die ersten Antheile desselben dienen dazu, die durch Zersetzung des Harnstoffs auftretende Kohlensäure zu absorbiren und die letzten zur Abhaltung der atmosphärischen Kohlensäure. Ist Alles in dieser Weise vorgerichtet, so lässt man durch den mit Hahn versehenen Trichter in den Ballon etwa 20 C.-C. salpetrige Salpetersäure fliessen und erhitzt rasch auf 100°. Diese Temperatur wird 8—10 Minuten lang erhalten. Hierdurch wird der Harnstoff vollständig zersetzt und die entweichende Kohlensäure wird von dem Barytwasser aufgefangen. Endlich wird der entstandene kohlensaure Baryt durch Salzsäure zersetzt u. die Kohlensäure in einem graduirten Rohre aufgefangen. Jeder Cubikcentimeter Kohlensäure entspricht 0,002683 Grm. Harnstoff. Da nun zur Zersetzung nur 50 Grm. Flüssigkeit angewandt wurden, welche den Harnstoff von 25 Grm. Blut enthielten, so braucht man die Zahl der Cubikcentimeter nur mit 0,002683 und mit 40 zu multipliciren, um den in 1 Kilogrm. Blut enthaltenen Harnstoff zu finden. Bei einem Versuche erhielt man 14,5 C.-C. Kohlensäure, welche nach Ausführung der nöthigen Correctionen 13,125 C.-C. entsprechen. Hieraus berechnet sich 0,03515 Grm. Harnstoff in 25 Grm. Blut, also 1,405 Grm. Harnstoff in 1 Kilogrm.

Untersucht man Blut in dieser Weise, so findet man stets Harnstoff darin. Vf. fand im arteriellen Hundeblute bei 3 Versuchen 1,405, 1,390, 1,496 Grm. Harnstoff im Kilogramm. Unter normalen Verhältnissen schwankt dieser Gehalt an Harnstoff innerhalb enger Grenzen. Zwischen dem venösen und arteriellen Blute existiren constante Differenzen (C. r. **83.** 991), wie Verf durch eine besondere Untersuchung nachgewiesen hat. (C. r. **83.** 1179.)

H. Vohl, *Untersuchung des Getreidemehles auf einen Gehalt an fremden Mineralsubstanzen.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1660.)

Die deutsche chemische Industrie auf der Centennial-ausstellung in Philadelphia 1876,

von

Rud. von Wagner.*

Als vor Jahr und Tag die Einladung an die chemischen Industriellen des deutschen Reiches erging, die im Jahre 1876 in Philadelphia abzuhaltende Centennialweltausstellung mit ihren Producten zu beschicken, da zeigte sich bei unseren Fabrikanten nur geringe Lust bei der transatlantischen Industrie-Ausstellung sich zu betheiligen. Galt es ja einem Lande, das seit Washingtons Zeiten bis auf den heutigen Tag schutzzöllnerischen Tendenzen gehuldigt u. seinen Markt in der Mehrzahl der chem. Producte der Mitbewerbung der deutschen Industrie verschlossen. Nichtsdestoweniger hielt es eine Anzahl hervorragender chem. Industriellen ihren Interessen entsprechend von der Centennialausstellung nicht wegzubleiben, und das Beste, was sie zu produciren vermochten, der Beurtheilung der Besucher der Ausstellung und des internationalen Preisgerichtes zu unterwerfen. Die chemische Abtheilung in der deutschen Ausstellung in Philadelphia konnte somit selbstverständlich ein getreues und übersichtliches Bild von der Grösse und Bedeutung der chemischen Industrie Deutschlands nicht geben; immerhin bot die Ausstellung des Interessanten so viel, dass nach der Meinung aller sachverständigen Kritiker die deutsche chemische Abtheilung zu den Zierden der deutschen Industrie, wie sie auf den Centennial Grounds an den Ufern des Schuylkill auftrat, und zu den Glanzpunkten der Gesammtausstellung überhaupt gerechnet werden musste.

Es gehört nicht zu den geringsten Verdiensten der deutschen Reichscommission für die Philadelphia Ausstellung, dass sie, unter Mitwirkung des unermüdlich thätigen Martius in Berlin, eine ziemliche Anzahl d. deutschen chemischen Industriellen zu einer einheitlichen Collectiv-Ausstellung zu veranlassen verstand, welche in dem Main-Building in geschlossener Phalanx und unter der vortrefflichen Vertretung der mercantilen Beziehungen der Aussteller durch den Kaufmann Schering aus New-York auftrat. Dass die Art der Aufstellung der deutschen chemischen Industrie in hohem Grade mangelhaft war und in einzelnen Fällen die Aussteller geradezu benachtheiligte, war höchst bedauerlich und bewies unwiderleglich, dass die mit der Installation amtlich Betrauten entweder mit unverantwortlichem Leichtsinne gearbeitet oder ihrer Aufgabe nicht im geringsten gewachsen waren.

Von der kaiserlich deutschen Reichscommission zum Preisrichter für die chemische Gruppe ernannt, ist Vf., nachdem das Preisgericht seine Arbeiten vollendet, in der Lage, sich über die deutsche chemische Industrie in Philadelphia unbefangen äussern zu dürfen.

Er beginnt mit der chemischen Grossindustrie (die Classe 200 der amerikanischen Gruppeneintheilung umfassend). In dieser Abtheilung war die Betheiligung des Deutschen Reiches eine schwache; der Grund davon ist theils in dem die deutsche Industrie schwer beschädigenden Protectionstarife der nordamerikanischen Staatsverwaltung, theils aber auch in dem Darniederliegen der betreffenden Industriezweige in Deutschland zu suchen. Von den 20 Sodafabriken des Deutschen Reiches, die nach Leblanc's Methode arbeiten, war in Philadelphia keine vertreten, und nur das neue sogen. Ammoniaksoda-Verfahren, nach welchem direct aus Steinsalz durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak Soda fabricirt wird, trat in der deutschen Ausstellung durch die Producte aus der Fabrik von Honigmann in Aachen in etwas

*Aus der Beilage zur Allgemeinen Zeitung 1876. Nr 230. 238 und 240.

schüchterner Form auf. Vf. kann die Bemerkung nicht unterdrücken, dass in der Ausübung des neuen zukunftsvollen Sodaverfahrens Deutschland von Belgien und Frankreich, wie die amerikanische Ausstellung lehrte, weit überholt worden ist.

Ein weit erfreulicheres Bild bietet die deutsche Kali-Industrie, auf die Verarbeitung der Abraumsalze von Leopoldshall und Stassfurt sich stützend. Obgleich kaum mehr als ein Jahrzent alt, hat die neue durch die Bemühungen der königlichen preussischen Salinenbehörden und der Chemiker A. Frank und H. Grüneberg in's Leben gerufene Industrie alle übrigen Fabricationsmethoden der Kalisalze fast vollständig überflüssig gemacht. Die Stassfurter Collectivausstellung in Philadelphia (bestehend aus dem königl. preussischen Salzwerke in Stassfurt, der Stassfurter chemischen Fabrik, der vereinigten chemischen Fabrik Stassfurt-Leopoldshall, der Fabrik von Nette, Faulwasser u. Co. in Stassfurt, von Zimmer und Co. in Stassfurt, von Lindemann und Co. in Stassfurt u. endlich der Douglashall in Westeregeln) gewährt durch die ausgestellten Producte und durch die beiliegenden statistischen Tabellen einen Ueberblick über die kosmopolitische Bedeutung dieses im eigentlichen Sinne deutschen Industriezweiges. Von der Gesammtproduction an Kalisalzen gehen gegenwärtig etwa 70 p. c. nach Nordamerika und Westeuropa, während 30 p. c. davon im Deutschen Reiche zu industriellen, hauswirthschaftlichen und agricolen Zwecken Verwendung finden. Die mit der Stassfurter Industrie im innigsten Zusammenhange stehende Bromgewinnung hat, wie die amerikanische Abtheilung auf der Ausstellung in Philadelphia zeigte, durch die wahrhaft erdrückende Concurrenz von amerikanischem Brom einen Schlag erlitten, von dem sie sich kaum wieder erholen dürfte.

Nicht ohne Interesse ist die Oxalsäure, in Philadelphia von zwei deutschen Fabriken (B. Köpp und Co. in Oestrich und von der Firma Kunheim u. Co. in Berlin) ausgestellt. Während noch vor kurzer Zeit diese industriell so wichtig gewordene Säure aus England bezogen werden musste, liefert jetzt Deutschland die Oxalsäure durch die Einwirkung von schmelzendem Aetzalkali auf Sägemehl in jeder gewünschten Menge von grosser Reinheit und Schönheit der Krystalle, so dass das deutsche Product ohne alles Bedenken dem englischen Fabrikate an die Seite gestellt werden kann.

Die pharmaceutischen, medicinischen und technischen Zwecken dienenden chemischen Präparate aus dem Deutschen Reiche waren in Philadelphia auf das Beste vertreten. In dieser Hinsicht zeichnete sich aus die weltberühmte Fabrik von Alkaloiden von F. Jobst in Stuttgart, welche u. a. in Württemberg erzeugtes Opium mit einem Morphiumgehalte von 12—15 p. c. und ausserdem eine ganze Reihe neuer aus der Chinarinde und dem Opium erhaltener Präparate ausgestellt hatte. Die chemische Fabrik auf Actien in Berlin (vormals E. Schering in Berlin) erregte durch die glänzende Ausstellung ihrer Producte, namentlich durch ihr Tannin, Chloralhydrat, Crotonchloralhydrat, ihre Gallussäure, ihr Brom- und Jodkalium etc. gerechte Bewunderung. Die vortheilhaft bekannte Fabrik von Theodor Schuchard in Görlitz, die sich vorzugsweise mit der Darstellung chemischer Präparate für die Glas- und Thon-Industrie, Färberei und Zeugdruck, dann in ausgedehntem Maasse mit der Herstellung von Reagentien zu wissenschaftlichem u. analytischem Gebrauche beschäftigt, excellirte in Philadelphia durch eine prächtige Ausstellung ihrer Producte und Präparate. Die Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt fand durch eine Collection anorganischer und organischer Präparate zu analytischen und synthetischen Zwecken die vollste Anerkennung der zahlreichen Fachmänner, welche die deutsche chemische Abtheilung besuchten und studirten. Dasselbe gilt von der Ausstellung der Fabrik von L. C. Marquart in Bonn, die seit 30 Jahren einen grossen Theil der Laboratorien Deutschlands und des Auslandes mit tadellosen pharmaceutischen und technischen Präparaten versieht. Besonders hervorzuheben sind ferner die Producte der Fabrik von Saame und Co. in Ludwigshafen am Rhein, speciell das aus Chloral-

hydrat dargestellte Chloroform, das bereits in Europa und jenseits des Oceans einer grossen Beliebtheit sich erfreut. Es gereicht zur Freude constatiren zu können, dass die meisten der vorstehend genannten Etablissements in Nordamerika rühmlichst bekannt sind, und mehrere davon, beispielsweise die Fabrik von F. Jobst in Stuttgart, ihrer grossen Verdienste um die wissenschaftliche Seite ihrer Branche wegen geradezu Musteranstalten genannt werden.

Dass die von F. v. Heyden in Dresden (nach H. Kolbe's Patent) dargestellte Salicylsäure in Philadelphia nicht fehlen konnte, verstand sich von selbst. Es unterliegt wohl kaum noch einem Zweifel, dass H. Kolbe durch die synthetische Darstellung der Salicylsäure und Hr. v. Heyden durch die ermöglichte fabrikmässige Gewinnung derselben der Menschheit einen grossen Dienst erwiesen. Die Verwendung der Salicylsäure und deren Salze in der Chirurgie u. Gynäkologie, in der Zahnheilkunde, in der inneren Medicin, in der Technik und Hauswirthschaft (zum Präserviren von Fleisch, zum Bierconserviren, in der Weintechnik, zum Haltbarmachen der Butter, der Milch, der Eier, der Gemüse etc.) nimmt von Jahr zu Jahr zu und wächst proportional der Leichtigkeit ihrer Beschaffung. Das aus der künstlichen Salicylsäure dargestellte und in Philadelphia ausgestellte Wintergrünöl, ein in den Vereinigten Staaten äusserst beliebtes Parfüm und Aromatisirmittel, kann jedoch vor der Hand mit dem natürlichen aus der Gaultheria procumbens destillirten Oele, was Feinheit des Geruches und bleibende Farblosigkeit betrifft, nicht concurriren.

Eines der merkwürdigsten Präparate in der deutschen chemischen Abtheilung war unstreitig der von W. Haarmann aus Holzminden an der Weser ausgestellte aromatische Stoff der Vanillenschote. Wie bekannt, wird das künstliche Vanillin aus dem Cambialsafte des Tannenholzes gewonnen, und bereits zu einem Preise in den Handel gebracht, welcher den des rohen Vanillins in den Vanilleschoten nicht nur nicht übersteigt, sondern noch weit unter dem Handelswerthe der Vanille bleibt. Das Vanillin, im A. W. Hofmann'schen Laboratorium in Berlin vor zwei Jahren erst entdeckt, ist gegenwärtig schon ein nicht unwichtiger Handelsartikel, der mit der Zeit dem Vanillenhandel eine nicht zu unterschätzende Concurrenz bereiten wird.

Ein dem Deutschen Reiche eigenthümlicher Zweig der chemischen Industrie ist die Herstellung der für die chemische Forschung in den Arbeitsstätten unserer Hochschulen bedeutungsvollen chemischen Präparate, insbesondere aus dem Bereiche der organischen Chemie. Aus dieser Kategorie sei hier nur der schönen Alkoholpräparate von C. A. F. Kahlbaum in Berlin gedacht, dessen Fabrik zuerst eine grosse Anzahl schwierig herstellbarer organischer Verbindungen dem Handel u. der Wissenschaft bleibend zugeführt hat. Die Exposition Kahlbaums fand daher auch bei den zahlreichen Vertretern der wissenschaftlichen Chemie, welche die deutsche chemische Ausstellung in Philadelphia in Augenschein nahmen, den allerlebhaftesten Anklang. Der Hersteller von künstlichem Bittermandelöle, F. Wilhelmi in Leipzig, fabricirt auf synthetischem Wege ein mit dem aus bitteren Mandeln dargestellten ätherischen Oele völlig identisches Product in grösserem Maassstabe für die Zwecke der Parfümerie, der Seifenfabrication und der Liqueurbereitung. Das künstliche Oel ist frei von Blausäure, wodurch es sich vortheilhaft von dem aus Amygdalin erhaltenen Oele unterscheidet. Der Aussteller brachte ferner ein neues Parfüm, Niobe-Essenz genannt, und wohl wesentlich aus benzoësaurem Methylester bestehend, in Philadelphia zur Ansicht und Prüfung.

Die Industrie der Fette und Oele war in der deutschen Abtheilung nicht glänzend vertreten, doch zeigten die wenigen Aussteller dieser Classe (Classe 201) die Wichtigkeit gewisser Zweige dieser Industrie im Deutschen Reiche. Die Rehmsdorfer Mineral- u. Paraffin-Fabrik, unter der Direction Bernhard Hübners, des berühmten Reformers auf dem Gebiete der Paraffin-Industrie, und die Sächsisch-Thüringische Actiengesellschaft für Braunkohlenverwerthung in Halle an der Saale waren würdige

Repräsentanten der für die Provinz Sachsen wirthschaftlich so bedeutungsvollen Paraffin- und Mineralöl-Fabrication. Die Extraction und Raffinerie fetter Oele von S. F. Heyl und Co. in Martinickenfelde bei Berlin, auf die Anwendung von Schwefelkohlenstoff basirt und in zweckmässiger Weise dem Besucher der Ausstellung vor Augen geführt, that dar, dass es sich hier um einen reellen Fortschritt in der Oelproduction handelt. Dieselbe Firma hatte auch Reblaussalze verschiedener Art ausgeführt, die nicht nur gegen die Phylloxera, sondern auch gegen den Colorado-Käfer sich wirksam erweisen sollen. Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass gegen den Colorado-Käfer (oder die Kartoffelwanze, wie man in Amerika sagt) in Pennsylvanien u. New-Jersey das immerhin bedenkliche Ueberpudern des Kartoffelkrautes mit Schweinfurter Grün nicht ohne Erfolg Anwendung findet.

Auf dem Gebiete der Industrie der Farben war das Deutsche Reich auf der Weltausstellung in Philadelphia qualitativ in vortrefflicher Weise vertreten.

Das Ultramarin, allen gegentheiligen Behauptungen gegenüber auf deutschem Boden erfunden und in Deutschland zuerst fabrikmässig dargestellt, war im Fairmount-Park von drei deutschen Fabriken ausgestellt.

Imponirend und grossen Beifalls sich erfreuend war die Exposition der Zeltnerschen Ultramarin-Fabrik in Nürnberg, die eine neue Nüance des Ultramarins, das Violet, dargestellt und ausgestellt hatte. Es ist vielleicht nicht allgemein bekannt, dass die genannte Fabrik — eine der ältesten Ultramarin-Fabriken im Deutschen Reiche — seit einigen Jahren das Spektroskop erfolgreich zur Erforschung der Zusammensetzung des Ultramarins anwendet, und auf synthetischem Wege die immer noch unbekannte Constitution dieser merkwürdigen Farbe zu ermitteln bestrebt ist. Ein zweiter Aussteller von Ultramarin auf den Centennial-Grounds war das Blaufarbenwerk Marienberg im Grossherzogthum Hessen, dessen Director, der durch seine chemische Forschungen auf dem Gebiete der Ultramarin-Fabrication vortheilhaft bekannte Reinhold Hoffmann, durch eine reiche Auswahl von ausgestellten Leitsorten die grosse Leistungsfähigkeit des Etablissements in bestimmten Farbentönen documentirte. Der dritte Aussteller, die unter der Leitung von H. Wilkens stehende Ultramarinfabrik in Kaiserslautern in der Pfalz, bewährte auch jenseits des Atlantischen Oceans, wie früher in London, Paris und Wien, durch die Schönheit der Farbe ihrer Producte und durch deren billigen Preis ihren alten Ruf. Welche Rolle das deutsche Ultramarin auf dem Weltmarkte spielt, geht daraus hervor, dass Deutschland an Ultramarin ungefähr das Vierfache von anderen Ländern producirt und im Jahre 1874 etwa 2,300,000 Kilo exportirte.

Ein französischer Fabrikant von Ultramarin, Guimet in Lyon, hatte als „Novität", neben gewöhnlichem mit Schwefel erhaltenem Ultramarin, Tellur- und Selen-Ultramarin ausgestellt. Im historischen Interesse sei beigefügt, dass beide „neue" Ultramarinsorten bereits 1863 von Prof. Leykauf in Nürnberg erzielt wurden. Proben davon finden sich in der Mustersammlung der Nürnberger Ultramarinfabrik.

Die aus Deutschland nach Philadelphia gesandten Mineral- und Erdfarben, insbesondere die Umbrafarben von J. Clever in Werden (in der Rheinprovinz) und die von Hirsch und Merzenich (in Grenzhausen bei Coblenz) ausgestellten Producte lieferten den erfreulichen Beweis, in welcher Ausdehnung dieser Gewerbszweig im Deutschen Reiche betrieben und welche Fortschritte er seit der Wiener Weltausstellung gemacht. Neben diesen Farben verdient die gleichfalls ausgestellte deutsche Infusorienerde genannt zu werden, deren Verwendung seit einigen Jahren eine sehr beträchtliche geworden ist. Sie dient zur Fabrication von Wasserglas und Ultramarin, zur Herstellung von Thonwaaren und Papiermâché und in namhafter Menge zur Bereitung von Dynamit und ähnlichen explosiven Präparaten. In Folge ihres geringen Wärmeleitungsvermögens verwendet man sie in neuerer Zeit zur Füllung der Hohlräume von Eisschränken und feuerfesten Cassen, sowie zur Bekleidung von

Dampfröhren. Ihre Benutzung zu feuerfesten und schwimmenden Ziegelsteinen, von EHRENBERG in Berlin schon im Jahre 1842 empfohlen, scheint grosser Verbreitung fähig zu sein.

Von den organischen Farbstoffen fehlten in Philadelphia auch die aus dem Kohlentheer stammenden nicht, obgleich die Betheiligung der Theerfarben-Fabriken an der Ausstellung der enormen Bedeutung nicht entfernt entsprach, welche diese Industrie für das Deutsche Reich besitzt. Kaum ein Fünftel der in Deutschland bestehenden Fabriken war auf der transcontinentalen Ausstellung vertreten, und doch hat, nach den Mittheilungen von MARTIUS, der grösste Theil der in Amerika zur Consumtion gelangenden Theerfarbstoffe seinen Ursprung in Deutschland, wie denn überhaupt das Deutsche Reich, das im Jahre 1874 306,000 Kilogrm. Anilinfarben ausführte, etwa 45 p. c. sämmtlicher Anilin- und Alizarinfarben auf den Weltmarkt liefert.

Wer den Fortschritten der angewandten Chemie sein Ohr nicht verschliesst, weiss, dass in der Geschichte der Entwickelung der Theerfarben-Industrie nur einer der zahllosen Merksteine zu sehen ist, den die exacte analytische Forschung, wie sie die Wissenschaft dem unsterblichen JUSTUS v. LIEBIG verdankt, auf ihrer Bahn, den späteren Generationen als Vorbild, von Zeit zu Zeit errichtet. Dem Fachmanne ist bekannt, dass der berühmte Berliner Chemiker A. W. HOFMANN es war, der die Theerfarben-Industrie auf wissenschaftliche Grundsätze zurückgeführt und fast in allen ihren Nebenzweigen verbessert hat. Ohne Bedenken ist A. W. HOFMANN als der Vater der neuen Industrie, deutscher Forschung und deutschem Fleisse zu hoher Ehre gereichend, zu bezeichnen.

Es war auf der zweiten Weltausstellung im Jahre 1862, als die neuen Theerfarben, zwar prächtig schön, aber nur in einem oder zwei Farbentönen die industrielle Arena in Kensington betraten. Die nächste Weltausstellung auf dem Marsfelde in Paris im Jahre 1867 zeigte bereits alle Regenbogenfarben u. dazu auch noch Schwarz. Die darauf folgende im Prater zu Wien gab qualitativ und auch der Menge nach ein höchst erfreuliches Bild der Entwickelung der neuen Industrie; den eigentlichen Anilinfarben hatten sich neue Theerfarbstoffe beigesellt, und das schaulustige Publicum erfuhr hier zuerst die merkwürdige Thatsache, dass aus der Steinkohle auch der rothe Farbstoff der Krappwurzel, das Alizarin, künstlich hergestellt werden könne. Im Prater fehlte fast keine der grösseren europäischen Fabriken, und namentlich die aus dem Deutschen Reiche ausgestellten Producte errangen ohne Ausnahme die volle Anerkennung des Preisgerichtes. Auf der diesjährigen transmarinen Ausstellung fehlte im Fache der Theerfarben der Glanz, der in Wien fast blendete, und nur vier Firmen waren als Vertreter der deutschen Theerfarben-Industrie vorhanden; allerdings waren es theilweise Fabriken von hervorragender Bedeutung, und wenn irgendwo, so konnte man hier sagen: „Man soll die Namen wägen, und nicht zählen."

Unter den Theerfarben-Ausstellern aus Deutschland ist zuerst zu nennen die Actiengesellschaft für Anilin-Fabrication in Berlin, die, unter der Direction von C. A. MARTIUS, P. MENDELSSOHN-BARTHOLDY und E. W. HALLENSLEBEN stehend, zwei Fabriken umfasst: die eine davon ist in Rummelsburg und dient hauptsächlich der Herstellung der Rohstoffe Benzol, Anilinöl, Methylanilin und Salpetersäure; die andere Fabrik liegt am Wiesenufer bei Berlin und beschäftigt sich mit der Fabrication von Anilinfarben und verschiedenen Nebenproducten. Die Ausstellung der genannten Fabrik war eine der wenigen der deutschen chemischen Abtheilung, die an Zweckmässigkeit und Schönheit mit den Ausstellungen der Franzosen — immer noch unsere Vorbilder, was Geschmack und Decoration im Ausstellungswesen betrifft — concurriren konnte.

Von den neuen Producten, welche die Berliner Fabrik ausstellte, ist in erster

Linie hervorzuheben das unter der Benennung Rubin ausgestellte absolut arsenfreie Anilinroth, zuerst von COUPIER in Paris und hierauf nach einem verbesserten Verfahren von C. BRÜNNING in Höchst am Main erhalten. Gegenüber den grossen Erfolgen, welche die in Rede stehende und eine zweite deutsche, in Philadelphia leider nicht vertretene Fabrik mit dem ohne Arsenpräparate dargestellten Anilinroth erzielt hat, fällt wohl der oft ausgesprochene Vorwurf: dass das neue Roth mit dem alten arsenhaltigen Fuchsin bezüglich der Wohlfeilheit nicht concurriren könne, weg. In hygienischer Hinsicht wäre die vollständige Beseitigung des Arsens aus den Anilinfarben-Fabriken ein mit Freude zu begrüssender Fortschritt. Ein zweiter neuer Farbstoff des Berliner Etablissements ist die prächtig goldgelbe Aurantia, die ihrer Ausgiebigkeit halber eine wichtige orangegelbe Farbe für die Färberei der Seide und Wolle zu werden verspricht. Ein dritter von der Fabrik in grosser Menge dargestellter Farbstoff ist das Phosphin-Orange, das, mit anderen Theerfarbstoffen combinirt, zur Erzielung gelber Töne in der Färberei massenhaft Anwendung findet. Das von einem der Directoren der Fabrik entdeckte Martiusgelb, ferner das Bismarckbraun und endlich das graue Nigrosin waren gleichfalls ausgestellt. Als einer Specialität der Fabrik ist auch der zukunftsvollen Anilinfettfarben zu gedenken, welche in Folge ihrer Löslichkeit in Oelen zur Herstellung von Firnissen, Lacken und lithographischen Tinten sich eignen. Eine zweite jenseits des Oceans vertretene deutsche Theerfarben-Fabrik ist die Frankfurter Anilinfarben-Fabrik von GANS u. LEONHARDT auf der Mainkur bei Frankfurt a. M. Dieses seit 6 Jahren bestehende Etablissement hat prächtige Anilinfarben (Roth, Violet, Grün, Blau, Gelb) theilweise nach neuen u. eigenthümlichen Processen erhalten und zugleich die Application dieser Farben auf Seide, Wolle und Baumwolle zur Anschauung gebracht. Obgleich noch nach dem Arsensäure-Verfahren arbeitend, indem die Fabrik auf Grund ausgedehnter experimenteller Arbeiten dem Preisgerichte gegenüber die Ansicht aussprach: „dass nur dieses Verfahren vorläufig geeignet sei, den Ansprüchen des Weltmarktes nach dem besten und billigsten Producte zu genügen," lässt, bei den guten Einrichtungen das Arsen aus den Fabrikrückständen wieder zu gewinnen und auf Arsensäure zu verarbeiten — die tägliche Production dieser Säure erstreckt sich bis auf 5000 Kilogrm. — der Gesundheitszustand der Arbeiter, nach der Angabe der Fabrik, nichts zu wünschen übrig. Der Zeit und neuen Arbeiten muss es überlassen bleiben, diesen Zwiespalt in den Ansichten der Theerfarbenhersteller über die Entbehrlichkeit oder Nothwendigkeit des Arsens zu lösen. Die schönen Producte der jungen strebsamen Frankfurter Fabrik fanden in Philadelphia verdiente Anerkennung.

Die jüngste der Theerfarben ist das 1874 von ADOLF BAEYER in Strassburg (gegenwärtig in München als Nachfolger LIEBIG's) entdeckte Eosin oder Morgenroth, durch die Einwirkung von Brom auf Fluorescein, letzteres wiederum aus Resorcin u. Phtalsäure gewonnen, dargestellt. Es findet in der Färberei als Ersatz für Safflor-Carmin heute schon ausgedehnte Anwendung, und war in Philadelphia ausgestellt sowohl von der Berliner Anilinfarben-Fabrik als auch in prächtig rother und blauer Nüance von der schweizerischen Fabrik von BINSCHEDLER und BUSCH in Basel. Grosser Anerkennung erfreute sich das von der Firma C. F. SIEPERMANN SOHN in Elberfeld mit Eosin echt oder Primerose gefärbte Kaiserroth. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Bericht eines internationalen Comité's bezüglich der Nomenclatur für Stahl und Eisen, von P. Tunner. Da in der neuesten Zeit in der Benennung Stahl in mehreren Districten und Ländern dadurch Verwirrungen herbeigeführt worden sind, dass oft die Bezeichnung als Stahl allen jenen Verbindungen des Eisens beigelegt wird, welche bei ihrer Darstellung zuletzt noch in einem derartigen Flüssigkeitsgrade sich befanden, dass sie zu Ingots ausgegossen werden konnten, und nachdem sich darüber in der Fachliteratur bereits ein Streit entsponnen hat, so wurde bei der internationalen Ausstellung in Philadelphia von Seite jener Jurymitglieder, welche für die Entscheidung über die Producte der Metallurgie ernannt waren, ein internationales Comité gewählt, welches für die zukünftige Benennung von Stahl einen Bericht, einen Vorschlag zu erstatten hat. In dieses Comité sind gewählt worden: von England J. Lowthian Bell, von den Ver. Staaten von Nordamerika Alex. L. Holley, von Frankreich L. Gruner, von Deutschland Herm. Wedding, von Schweden Richard Akerman, von Oesterreich P. Tunner. Zum Vorsitzenden wurde Holley gewählt, und die Verhandlungen haben theils in mündlichen Besprechungen, theils in schriftlichen Erklärungen bestanden, und schliesslich wurde von allen obgenannten Mitgliedern ein in deutscher Uebersetzung wie folgt lautendes Schriftstück unterzeichnet:

„Durch den Umschwung, welchen die modernen Processe in der Darstellung des Stahles und des geschmeidigen Eisens dadurch bewirkt haben, dass nicht allein die kohlereicheren, sondern desgleichen die kohleärmeren Verbindungen des Eisens im flüssigen Zustande erhalten werden, stellt sich das dringende Bedürfniss nach einer neuen Nomenclatur heraus, und zwar aus nachstehenden Gründen.

Erstens. Die Benennung Stahl, welche im Handel und in den Werkstätten, in England, in den Vereinigten Staaten und andern Orts, jenen weichen Producten häufig beigelegt wird, welche im flüssigen Zustande erhalten werden, unterscheidet diese nicht entsprechend von dem, was bisher Stahl genannt wurde und sich durch die Eigenschaft der Härtung und des Nachlassens (Temperns) auszeichnet.

Zweitens. Eine mehr bestimmte, in allen Sprachen anerkannte Benennung scheint sowohl für den Handel, wie für die Wissenschaft ein wahres Bedürfniss zu sein, um so mehr, als bereits Rechtsstreitigkeiten anhängig gemacht worden sind, deren Entscheidung davon abhängt, was unter der Bezeichnung Stahl zu verstehen ist.

Drittens. Wiewohl die Gleichförmigkeit, welche durch die Schmelzung erzielt wird, im Allgemeinen sowohl, als auch insbesondere von Seite des Comité's als das entscheidende Merkmal für harten und weichen Stahl anerkannt wird, so lässt sich doch diese Eigenschaft (die Gleichförmigkeit) eben so gut mit anderen Benennungen ausdrücken, wodurch die alte Bezeichnung von Stahl für alle die schmiedbaren Verbindungen des Eisens, welche sich härten und tempern lassen, unberührt verbleiben.

Aus diesen Gründen hat das Comité beschlossen, nachfolgende Nomenclatur zu empfehlen:

Erstens. Alle schmiedbaren Verbindungen des Eisens mit den gewöhnlichen Bestandtheilen, welche aus erweichten Massen oder Packeten oder in irgend einer Form und Gestalt ausserhalb des flüssigen Zustandes dargestellt worden sind und sich nicht merklich härten und tempern lassen, und die gewöhnlich dem ähnlich sind, was bisher als Schmiedeeisen bezeichnet worden ist, sollen in Zukunft „Schweiss-Eisen" genannt werden.

Zweitens. Verbindungen der soeben unterschiedenen Art, welche aus irgend einer Ursache gehärtet und nachgelassen werden können, welche sonach dem ähnlich sind, was bis nun Puddlingstahl genannt wird, sollen in Zukunft als „Schweiss-Stahl" bezeichnet werden.

Drittens. Alle Verbindungen des Eisens mit den gewöhnlichen Bestandtheilen, welche im flüssigen Zustande in schmiedbare Massen gegossen worden sind, und welche nicht merklich härter werden, wenn sie im rothglühenden Zustande in Wasser getaucht werden, sollen in Zukunft den Namen „Ingot-Eisen" (Flussschmiedeeisen) führen.

Viertens. Alle Verbindungen der zuletzt unterschiedenen Art, welche jedoch aus irgend einer Ursache sich härten lassen, sollen fernerhin als „Ingot-Stahl" (Flusstahl) bezeichnet werden."

Nachdem bei dieser Unterscheidung vom geschweissten und gegossenen Eisen und Stahl, einerseits der bisher allgemein verbreitete und überall verstandene Begriff von Eisen und von Stahl beibehalten ist, und andererseits dem wichtigen Fortschritte der modernen Processe, Verbindungen des Eisens im flüssigen Zustande zu liefern, wie es bei der alten Procedur ganz unmöglich war, volle Rechnung getragen ist, so steht zu hoffen, dass die vom Comité vorgeschlagene, höchst einfache und leicht zu entscheidende Nomenclatur allenthalben, in der Wissenschaft wie in der Praxis, Eingang finden werde. Die weitere Unterscheidung in jeder der hiermit aufgestellten vier Hauptclassen wird von diesen wenig berührt. Es wird daher bei dem Schweisseisen die Eintheilung in Herdfrischeisen und in Puddlingeisen, bei dem Schweissstahl in Herdfrischstahl, Puddlingstahl, Cämentstahl und Gerbstahl, sowie bei dem Ingotstahl in Bessemerstahl, Siemens-Martinstahl (Openheath-Steel) und Tiegelstahl u. s. w. nicht alterirt. Ingleichen bleibt unberührt die Bezeichnung nach einzelnen, ungewöhnlichen Bestandtheilen, wie Wolfram-, Chrom-, Mangan-Stahl u. s. w. Nur wird jede dieser

speciellen Stahl- oder Eisensorten nach Art ihrer Darstellung in eine der vier genannten Hauptclassen einzureihen sein, wenn die Benennung, resp. die Bestimmung derselben eine vollständige sein soll. (Oest. Ztschr. **24.** 455.)

Ad. Schmidt, von welchem bereits eine Besprechung dieses Gegenstandes vorliegt (S. 77), bespricht diesen Bericht der internationalen Commission in einem längeren Artikel und macht auf verschiedene Schwächen der vereinbarten Nomenclatur aufmerksam. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **35.** 408.)

Wedding theilt den Verlauf der Verhandlungen des internationalen Comité's mit und classificirt nach deren Festsetzungen die Eisencarburete in folgender Weise:

I. Schmiedbar und schwer schmelzbar.
Schmiedbares Eisen.

Im flüssigen Zustande erhalten. Flusseisen.		Im nichtflüssigen Zustande erhalten. Schweisseisen.	
Härtbar Flussstahl.	Nicht härtbar Flusseisen	Härtbar Schweisstahl.	Nicht härtbar Schweisseisen.

II. Leicht schmelzbar und nicht schmiedbar.

Mit Graphit: Graues Roheisen.	Mit amorphem Kohlenstoffe: Weisses Roheisen.

Für Diejenigen, welche sich mit der Unterordnung des Begriffes Stahl in zweiter Linie nicht befreunden wollen, wird ohne Abweichung von der festgestellten Nomenclatur folgende Eintheilung in Vorschlag gebracht:

I. Schmiedbar und schwer schmelzbar.
Schmiedbares Eisen.

Nicht härtbar Schmiedeeisen.		Härtbar Stahl.	
Im flüssigen Zustande erhalten Flusseisen.	Im nichtflüssigen Zustande erhalten Schweisseisen.	Im flüssigen Zustande erhalten Flussstahl (Ingotstahl).	Im nichtflüssigen Zustande erhalten Schweisstahl.

II. Leicht schmelzbar und nicht schmiedbar.
Roheisen.

Mit Graphit: Graues Roheisen.	Mit amorphem Kohlenstoffe: Weisses Roheisen.

Darnach würden jetzt zu begreifen sein:

1. unter *Flussstahl:* Bessemerstahl, Flammofenflussstahl (Siemens-, Martinstahl), Kohlenstahl etc., und der im umgeschmolzenen Zustande Gussstahl genannte Tiegelstahl;
2. unter *Flusseisen:* Bessemereisen, Flammofenflusseisen (Martineisen) Pernoteisen etc.;
3. unter *Schweisstahl:* Puddelstahl, Herdfrischstahl, Cämentstahl, Rennstahl, der durch Schweissarbeit verfeinerte Gärbstahl;
4. unter *Schweisseisen:* Puddeleisen, Herdfrischeisen, Roheisen, sowie jedes durch Schweissen mit Eisenpacketen erhaltene Product.

Wedding bemerkt noch, dass das Wort Ingot besser deutsch durch Guss wiedergegeben werden würde, man diese Uebertragung aber nicht anwenden könne, da man bereits unter Gusseisen ein umgeschmolzenes Roheisen verstehe und diese Begriffe sich so eingebürgert haben, dass es nicht zweckmässig erscheine, sie verdrängen zu wollen. Es sei deshalb der Name Flusseisen gewählt, da er deutlich die Hauptsache, ein im flüssigen Zustande erhaltenes Product, ausdrücke. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **35.** 410.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 8. Chemisches 21. Februar 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

M. M. P. Muir, Notiz über *Perbromate*. Vor mehreren Jahren (1874. 274) hat Vf. über diesen Gegenstand einige Mittheilungen gemacht und dabei erwähnt, dass die Ueberbromsäure durch Einwirkung von Brom auf wässerige Ueberchlorsäure dargestellt wird. Diese Reaction, welche von Kämmerer (1870. 88) herrührt, ist von Mc. Ivor (Chem. N. **32**. 35 ?) angezweifelt worden. Vf. hat neuerlich grössere Mengen dieser Säuren darzustellen versucht, allein ohne Erfolg. Kämmerer selbst sagt, dass die Darstellung der Säure nach jener Methode Schwierigkeiten darbietet, und empfiehlt Silbercarbonat hinzuzufügen, nachdem die Einwirkung einige Zeit lang gedauert hat, wodurch man überbromsaures Silber erhalten soll. Vf. hat diesen Versuch wiederholt. Eine kleine Menge wässerige Ueberchlorsäure wurde zur Beseitigung niedriger Oxydationsstufen des Chlors einige Zeit lang in einem offenen Gefässe erhitzt, dann mit einem Ueberschusse von Brom gemischt und mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gelinde erwärmt. Dann fügte man frisch bereitetes Silbercarbonat hinzu und setzte die Erhitzung noch eine kurze Zeit lang fort. Als Resultat ergab sich überchlorsaures Silber und Bromsilber, aber kein Perbromat. Hiernach sieht sich Vf. veranlasst, seine frühere Mittheilung (a. a. O.) zu berichtigen. — Ebenfalls ohne Erfolg waren die Versuche, die Ueberbromsäure durch Elektrolyse der Bromsäure zu gewinnen. Es entwickelten sich hierbei Brom und Sauerstoff, doch ohne dass eine höhere Oxysäure entstand. (Journ. Chem. Soc. 1876. **2**. 469.)

J. Enen Loughlin, *Darstellung von reinem Cyankalium* aus sogen. Liebig'schem. Das fein gepulverte, aus cyans. und kohlens. Kali und Cyankalium bestehende Präparat wird in einem gläsernen Extractionsapparate mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, welcher das Cyankalium unter Zurücklassung der Verunreinigungen löst. Durch Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes erhält man einen krystallinischen Rückstand, welcher zu 97—99,2 p. c. aus Cyankalium besteht. (Amer. Chem. **5**. 396; Ztschr. anal. Chem. **15**. 448.)

A. Gawalovski, *Verfälschung von käuflich bezogenem Natrium-Palladiumchlorür mit Kochsalz*. Das von einer Chemikalienhandlung bezogene Salz war mit 22 p. c Kochsalz vermischt und diese Verfälschung so geschickt maskirt, dass sie sich nicht direct beobachten liess. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 58.)

J. K. Crow, Ueber *Vanadintetroxyd*, V_2O_4, und einige seiner Verbindungen: Hydrat, $V_2O_4.H_2O$; Sulphat, a. $V_2O_4.3SO_3 + 6H_2O$, b. $V_2O_4.3SO_3 + 4H_2O$, c. $V_2O_4.2SO_3 + 7H_2O$; Chlorid, $V_2O_4Cl_2 + 5H_2O$ und Salze: Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Barium-, Blei- und Silbersalz. (Journ. Chem. Soc. 1876. **2**. 453.)

H. Uelsmann, Ueber die *salpetersaure Molybdänlösung*. Das von M. Jungck (1876. 754) erwähnte Verhalten dieser Lösung im Lichte hat Vf., obgleich er seit vielen Jahren mit grossen Mengen derselben arbeitet, nie beobachten können. (R. Fresenius dagegen bestätigt die Beobachtungen Jungck's.) Hieran schliesst Vf. einige Angaben über die Regenerirung der Molybdänsäure, welche sich an die Methoden von Muck und Fresenius anschliessen. Die Lösungen werden in der Wärme mit phosphorsaurem Natron ausgefällt,

der Niederschlag ausgewaschen, in Ammoniak gelöst, mit Magnesiamixtur gefällt, filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat verdampft man auf dem Wasserbade, wobei im Maasse der Verringerung der Flüssigkeit harte krystallinische Rinden von molybdänsaurem Ammoniak anschiessen, welche nach oberflächlichem Abwaschen auf einem Trichter rein sind. Die Mutterlauge kommt zu den Rückständen; das Salz, in 3 Gwthln. Ammoniak gelöst und in 15 Gwthl. Salpetersäure gegossen, liefert das fertige, ganz vorzüglich haltbare Reagens. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 52.)

4. Organische Chemie.

W. C. Williams, Ueber einige *Verbindungen von Antimonpentachlorid mit Alkoholen u. mit Aether*: Antimonchloridäthylalkoholat, $SbCl_5.C_2H_6O$, Antimonchloridmethylalkoholat, $SbCl_5CH_4O$, Verbindung von Aether u. Antimonpentachlorid, $SbCl_5C_4H_{10}O$. (Journ. Chem. Soc. 1876. **2**. 463.)

O. Wallach, Ueber die *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide*. I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf gewöhnliche Säureamide. (Ann. Chem. **184**. 6; 1875. 260.) — II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide der Oxalsäurereihe: 1. Verhalten des Diäthyloxamids. (Ibid 33; C.-Bl. 1874. 296.) 2. W. und A. Böhringer, Verhalten des Dimethyloxamides. (Ibid. 50; C.-Bl. 1875. 116.) 3. W. u. P. West; über Aethyl- und Methyloxamethan u. das Verhalten des Methyläthyloxamides. (Ibid. 57. C.-Bl. 1876. 276.) — III. Einwirkung auf substituirte Amide einbasischer Säuren: W. u. M. Hoffmann, Verhalten von Benzanilid, Acetanilid und Acetäthylamid gegen Phosphorpentachlorid. (Ibid. 79; C.-Bl. 1875. 260; 1876. 82.)

L. v. Pieverling, Ueber *Melissylalkohol* und einige seiner Umsetzungsproducte. Vf. hat diesen Alkohol nach zwei von Story-Maskelyne angegebenen Methoden dargestellt, dieselben aber insofern verbessert, als er das rohe Wachs, das Maskelyne direct verseift, zunächst einer Reinigung unterzog, indem er dasselbe so lange mit starkem Alkohol bei 20—25° extrahirte, als dieser noch gefärbte cumarinartig riechende Stoffe von balsamartiger Beschaffenheit aufnahm. Nach der einen Methode wurde sodann mit conc. weingeistiger Kalilauge verseift, von der klaren braunen Lösung der Alkohol abdestillirt und die Seife in eine kochende Lösung von Bleiacetat eingetragen. Die abgeschiedenen gelben Massen wurden abgewaschen und gut getrocknet, alsdann dieses Gemisch von Bleisalzen der Fettsäuren und Wachsalkoholen mit absolutem (alkoholfreiem) Aether kochend ausgezogen. Aus den heiss filtrirten Lösungen schieden sich alsbald blendend weisse glänzende Krystallmassen ab, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus gleichem Lösungsmittel endlich ein Product gaben, dessen Schmelzpunkt bei 85° constant war. Nach der zweiten Methode wurde wie oben verseift, die Seife mit salzsäurehaltigem Wasser einige Zeit gekocht, das entstandene Gerinnsel abcolirt, abgewaschen und getrocknet. Die trocknen Massen in Alkohol kochend gelöst wurden zur Sättigung der Wachssäuren mit Ammoniak versetzt und diese mit Chlorbarium ausgefällt. Der Alkohol wurde abdestillirt, aus dem Rückstande mit kochendem Wasser überschüssiges Chlorbarium entfernt und getrocknet. Durch Extraction mit absolutem Aether und mehrfaches Umkrystallisiren wurde aus der trockenen Masse das Melissin rein erhalten. Nach beiden Methoden betrug die Ausbeute ca. 11 p. c., in Qualität waren die gewonnenen Producte gleich. Der *Melissylalkohol (Melissin)* scheidet sich aus der ätherischen Lösung in kleinen leichten seideglänzenden Nadeln ab, ist kaum löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, wenig in kaltem Chloroform; leicht löslich beim Erwärmen dieser Medien zu klaren farblosen Lösungen. Schmelzp. 85°, Erstarrungsp. 84°. Die Analyse passte am besten zur Formel $C_{30}H_{62}O$. Von diesem Alkohol wurden folgende Verbindungen dargestellt: Melissyljodür, -chlorür, -hydrosulphür, -sulphonsäure, -amin, Melissinsäure und von dieser das Blei-, Silber-, Kupfer- u. Kaliumsalz, ferner Melissinsäureäthyl- und Melissinsäuremethyläther und endlich Melissylcyanür. (Ann. Ch. **183**. 344.)

Rud. Benedikt, Ueber die *Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromphloroglucin*. Löst man Tribromphloroglucin (nach Hlasiwetz dargestellt und aus Weingeist mehrmals umkrystallisirt) in conc. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., so scheiden sich schuppige Krystallblättchen aus und nach 12 Stunden ist die Reaction vollendet. Die Krystalle werden mit Salpetersäure gewaschen und auf einer Thonplatte ausgebreitet, neben Aetzkali unter eine Glocke gebracht. Zuletzt entfernt man die noch anhaftende Salpetersäure dadurch, dass man die Substanz einige Stunden lang im Vacuum neben Aetzkali stellt. Eine weitere Reinigung war wegen der leichten Zersetzbarkeit des Körpers nicht möglich. Er bildet rein weisse, schuppig blätterige, schön seideglänzende geruchlose Krystalle. Er ist in kaltem Wasser und in Säuren unlöslich, in Aether und Alkohol dagegen zerfliesslich. Setzt man zu seiner frisch bereiteten conc. alkoholischen Lösung einige Tropfen Wasser zu, so scheidet er sich in Form feiner, sternförmig gruppirter Nadeln unverändert aus; dieselbe Lösung giebt jedoch nach einigem Stehen bei Wasserzusatz keine Trübung mehr, indem schon totale Zersetzung Statt gefunden hat.

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Substanz mit ebenfalls alkoholischer Aetzkalilösung scheidet sich eine geringe Menge eines gelb gefärbten Salzes aus, welches leicht zersetzlich ist und sich der näheren Untersuchung entzog. Zur Feststellung der empirischen Formel der Krystalle wurde eine grosse Reihe von Analysen ausgeführt. Zu jeder Bestimmung wurde die Substanz neu bereitet und nach dem oben beschriebenen Verfahren säurefrei erhalten. Aus den Analysen lässt sich die Formel $C_3HBr_3N_2O_6$ berechnen. Bei Entstehung dieser Krystalle entwickeln sich aus der Flüssigkeit braunroth gefärbte Gase, von niederen Oxyden des Stickstoffes herrührend. Leitete man diese durch ammoniakalisches Barytwasser, so entstand eine reichliche Fällung von Bariumcarbonat. Hiernach wird Tribromphloroglucin nach folgender Gleichung gespalten:

$$C_6H_3Br_3O_3 + 6HNO_3 = C_3Br_3HN_2O_6 + 3CO_2 + 4H_2O + N_2O_2 + N_2O_3.$$

Mit kaltem Wasser zersetzt sich der neue Körper langsam, in siedendem rasch und es tritt ein schweres hellgelb gefärbtes Oel auf, welches sich unterhalb der wässerigen Schicht ansammelt. Es ist *Brompikrin* und in der wässerigen Schicht ist Oxalsäure enthalten. Bei dieser Zersetzung entweicht auch ein Gas, dessen Natur nicht festgestellt werden konnte, das aber nach der Zersetzungsgleichung Stickoxydul sein muss:

$$\underset{\text{Neuer Körper}}{2C_3Br_3HN_2O_6} + H_2O = \underset{\text{Brompikrin}}{2CBr_3NO_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{2C_2H_2O_4} + N_2O$$

Durch Natriumamalgam wird der Körper reducirt. Es entweicht Methylamin und in der Flüssigkeit findet sich dann Blausäure und Oxalsäure

$$2C_3Br_3HN_2O_6 + 17H_2 = 2CNH_5 + C_2H_2O_4 + 2CNH + 8H_2O + 6HBr.$$

Alle diese Beziehungen deuten darauf hin, dass den weissen Krystallen die Formel einer *Tribromdinitropropionsäure* zukommt: $CBr_3-C(NO_2)_2-COOH$. Die Bildung dieser Säure aus Tribromphloroglucin erinnert an die von Schreder (1875. 549) beobachtete Bildung von Isotrichlorglycerinsäure beim Behandeln mehrerer Körper der aromatischen Reihe mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. (Ann. Chem. **184.** 255.)

H. B. Hill, Ueber die *Aether der Harnsäure.* (Sill. J. [3] **12.** 428; C.-Bl. 1876. 644.)

Osc. Jacobsen, Ueber die *Bestandtheile des Steinkohlentheercumols und ihre Trennung.* (Ann. Chem. **184.** 179; C.-Bl. 1876. 277.)

B. Aronheim, *Synthese des Tolylbutylens.* Diese gelingt aus Metaxylylchlorid, Jodallyl und Natrium:

$$(CH_3.C_6H_4)CH_2Cl + 2Na + C_3H_5J = (CH_3.C_6H_4)CH_2.C_3H_5 + NaJ + NaCl.$$

(Ber. Chem. Ges. **9.** 1789.)

C. Böttinger, Ueber die *Einwirkung von Zinkstaub auf die Chloride der Sulphoparabrombenzoësäure.* Brombenzaldehydosulphosäure, Hydrosulphobrombenzaldehyd u. Hydrosulphobrombenzoësäure. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1782.)

C. Liebermann, Studien in der *Naphtalingruppe.* Zusammenfassende Darstellung früherer theils in Gemeinschaft mit Dittler, Scheiding, Palm und Hammerschlag ausgeführter Arbeiten. (Ann. Chem. **183.** 225.)

P. Cleve, Ueber *ein der Nitronaphtalindisulphosäure entsprechendes Dichlornaphtalin.* Vf. hat früher (1876. 116) eine Nitronaphtalinsulphosäure beschrieben, welche offenbar ein $\alpha\alpha$-Derivat ist und welche die Radicale NO_2 und SO_3H in verschiedenen Benzolgruppen enthält. Er hat jetzt versucht, diese Säure in das entsprechende Dichlornaphtalin zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wurde sie in die Amidosäure und diese in das Diazoderivat umgewandelt. Letzteres gab durch Einwirkung von Salzsäure Chlornaphtalinsulphosäure. Das Kaliumsalz derselben wurde mit PCl_5 behandelt und das Chlorür $C_{10}H_6ClSO_2Cl$ mit überschüssigem PCl_5 erhitzt. Man erhielt eine Flüssigkeit, welche mit Wasser behandelt ein unreines Dichlornaphtalin lieferte, das man aus Alkohol umkrystallisirte, bis der Schmelzpunkt ein constanter geworden war. Das Product stellte dann einen in platten Nadeln krystallisirenden, in siedendem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslichen, bei 107° schmelzenden Körper dar, welcher in jeder Hinsicht dem γ-Dichlornaphtalin sehr ähnlich war. (Letzteres ist bekanntlich von Atterberg durch Einwirkung von Chlor auf Nitronaphtalin und durch Einwirkung von PCl_5 auf α-Dinitronaphtalin dargestellt worden). — Durch ein ähnliches Verfahren wurde das *Bromchlornaphtalin*, $C_{10}H_6BrCl$, durch Einwirkung von PCl_5 auf das Chlorür $\alpha C_{10}H_6Br.SO_2Cl$ erhalten. Die Säure dieses Chlorürs wurde durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Diazosäure gewonnen. Dieses Bromchlornaphtalin krystallisirt in farblosen bei 145° schmelzenden Nadeln. In dem Laboratorium von Upsala, wo diese Untersuchungen ausgeführt wurden, beschäftigt sich **Jolin** gegenwärtig mit dem Studium der Dibromnaphtaline. Er fand, dass durch Einwirkung von PBr_5 auf das α-Dinitronaphtalin, $\alpha C_{10}H_6(NO_2)_2$ ein bei 129° schmelzendes *Dibromnaphtalin*, $C_{10}H_6Br_2$, erhalten wird. — Hiernach hat man folgende Reihe von zweifach substituirten Naphtalinderivaten, bei denen die substituirenden Elemente oder Radicale sich in den Stellungen $\alpha\alpha$ der beiden Benzolkerne befinden:

γ- Dichlornaphtalin (Atterberg)	$C_{10}H_6Cl_2$	Schmelzp.	107°.
Chlorbromnaphtalin (Cleve)	$C_{10}H_6ClBr$	„	115°.
Dibromnaphtalin (Jolin)	$C_{10}H_6Br_2$	„	129°.
α-Dinitronaphtalin (Aguiar)	$C_{10}H_6(NO_2)_2$	„	216°.
α-Dioxynaphtalin (Cleve)	$C_{10}H_6(OH)_2$		
α-Nitronaphtalinsulphosäure (Cleve)	$C_{10}H_6NO_2SO_3H$		
α-Amidonaphtalinsulphosäure (Cleve)	$C_{10}H_6NH_2SO_3H$.		

(Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26.** 540.)

C. Liebermann, Studien in der *Anthrachinongruppe*. Zusammenfassende Mittheilung über eine grössere Reihe früherer Untersuchungen. (Ann. Chem. **183.** 145; vergl. C.-Bl. 1872. 788; 1875. 308. 598. 599. 691; 1876. 131. 325.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Esoff, Ueber *Urobilin im Harne*. (Arch. d. Physiol. **12.** 50; Zeitschr. anal. Chem. **15.** 502.)

P. Bert, *Einfluss bedeutender Druckänderungen in der atmosphärischen Luft auf die lebenden Wesen*. Vergl. des Verfs. frühere Mittheilungen über diesen Gegenstand. (Journ. Pharm. Chim. [4] **24.** 449.)

F. M. Raoult, Ueber den *Einfluss der Kohlensäure auf die Respiration der Thiere*. (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 198; C.-Bl. 1876. 471.)

Cl. Bernard, Experimentalkritik über die *Bildung des Zuckers im Blute* oder über die *Function der physiologischen Glykämie*. 1. Historische Einleitung. 2. Physikalisch-chem. und physiologische Bedingungen, welche bei der Untersuchung des Blutes auf Zucker zu beobachten sind. 3. Die Glykämie ist das Resultat einer physiologischen Function; sie hat ihre Ursache im Organismus u. nicht in der Ernährung. (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 207.)

Haaxmann, Ueber das *vermeintliche Caffeïnvalerianat*. Wie aus einem Berichte des Vfs. hervorgeht, scheint man in Holland in der Pharmacie auf die Anwendung eines Coffeïnum valerianicum verfallen zu sein, obgleich bekannt ist, dass das Caffeïn mit organischen Säuren überhaupt keine Salze zu bilden vermag. Vf. versuchte nun die Darstellung dieses Salzes nach verschiedenen Seiten hin, jedoch ohne Erfolg. (Pharm. Centralh. **17.** 418.)

Ed. Hirschsohn, Vergleichende Untersuchung der wichtigeren im Handel vorkommenden Sorten des *Galbanum- und Ammoniakgummis*. (Pharm. Centralh. **17.** 428; C.-Bl. 1875. 552. 664.)

H. Hager, Ueber *Ferrum catalyticum*. Unter diesem Namen ist von **Wagner** ein Präparat in den Handel gebracht worden, welches das Ferrum dialysatum ersetzen soll. In der „Pharm. Centralhalle" war dasselbe als eine Lösung von Eisenoxydhydrat in Eisenchlorid gekennzeichnet worden. Verf. hat beide Präparate miteinander verglichen und in ihrem Verhalten, soweit dasselbe studirt wurde, übereinstimmend gefunden. Hiergegen hat Wagner in einer brieflichen Mittheilung an den Verf. Widerspruch erhoben und giebt mehrere Unterscheidungsmerkmale seines Ferrum catalyt. von der in obiger Weise bereiteten Eisenoxydchloridlösung an, ohne jedoch Näheres über die Darstellung des Präparates anzugeben. Vf. ist daher nach wie vor geneigt, dasselbe für nichts Anderes als eine sehr verdünnte Lösung von Eisenoxyd in Eisenchlorid anzusehen. (Pharm. Centralh. **17.** 441.)

7. Analytische Chemie.

Berthelot, Ueber die *Analyse pyrogener Gase*. Diese Analyse beruht auf dem Gebrauche weniger einfachen Reagentien, wie Brom, ausgekochte (d. h. höchst concentrirte) Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure. Die rauchende Schwefelsäure absorbirt dieselben Kohlenwasserstoffe wie das Brom, während die ausgekochte nicht auf Benzol, wohl aber auf Aethylen und Acetylen reagirt, und zwar mit hinreichender Langsamkeit, um eine Trennung derselben von ihren höheren Homologen zu gestatten. Die rauchende Salpetersäure ist besonders geeignet, das Benzol nachzuweisen und approximativ zu bestimmen. Sie kann sogleich nach Absorption der Kohlensäure angewendet werden, wenn man mit einem Gasgemenge zu thun hat, welches von Kohlenwasserstoffen, die durch ausgekochte Schwefelsäure absorbirt werden, nun Spuren enthält. Einige Procent Aethylen u. Acetylen bilden kein Hinderniss für die Anwendung der rauchenden Salpetersäure. Wenn dagegen grössere Mengen höher condensirter Aethylen- oder Acetylenkohlenwasserstoffe vorhanden sind, welche durch die Salpetersäure oxydirt werden können, muss man mit grösserer Vorsicht verfahren. Solche Gase finden sich in den Destillationsproducten der Cannel- und Bogheadkohle. Hiernach beschreibt Vf. die Untersuchung solcher Gasgemenge, wie sie im Leuchtgase repräsentirt sind.

I. *Zufällige Bestandtheile*. 1. *Kohlensäure* und 2. *Schwefelwasserstoff*. Diese werden entweder beide zugleich durch Kalilauge, oder einzeln durch Kupfervitriol und

Kalilauge in bekannter Weise absorbirt. 3. Hiernach wird der *Sauerstoff* durch pyrogallussaures Kali oder durch Phosphor bestimmt. 4. Den *Wasserdampf* beseitigt man aus dem ursprünglichen Gase durch Chlorcalcium. 5. Den *Schwefelkohlenstoff* trennt man leicht durch ein Stück festee einen Augenblick in Alkohol getauchtes Kali. Der Alkoholdampf wird dann durch längeres Berühren des Gases mit einem Stücke Chlorcalcium beseitigt. 6. Der *Stickstoff* findet sich als Rückstand durch Differenz berechnet.

II. *Kohlenwasserstoffe*: 1. *Aethylen- und Acetylenkohlenwasserstoffe*, welche mehr als 4 Aeq. Kohlenstoff enthalten. Das trockne, von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Sauerstoff, Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf befreite Gas wird von Quecksilber mit $^1/_{20}$ seines Volums ausgekochter Schwefelsäure zusammengebracht; diese absorbirt oder condensirt die genannten Kohlenwasserstoffe. Diejenigen, welche mehr als 4 Aeq. Kohlenstoff enthalten, z. B. Propylen, C_6H_6, Allylen, C_6H_4, Butylen, C_8H_8, Crotonylen, C_8H_6, Diacetylen, C_8H_4, Amylen, $C_{10}H_{10}$, Valerylen, $C_{10}H_8$, Hexylen, $C_{12}H_{12}$, etc., werden hierdurch dem Gasgemenge direct entzogen, sei es durch Entstehung einer Aetherschwefelsäure oder in polymerem Zustande (von dem Acetylen wird auch etwas modificirt). Nachdem man 1 Min. geschüttelt hat, misst man die Verminderung des Volums. Es ist nöthig, sich davon zu überzeugen, dass das Gas, nachdem es in ein anderes Gefäss gebracht worden ist, keine schweflige Säure enthält, was bei einem an Kohlenwasserstoffen dieser Art sehr reichen Gase der Fall sein kann; man absorbirt dann die schweflige Säure durch festes, etwas befeuchtetes Kali. Will man die mittlere Zusammensetzung der durch ausgekochte Schwefelsäure absorbirten Gase wissen, so muss man mit dem Gase vor und nach der Absorption eine Verbrennungsanalyse vornehmen. Durch Differenz erhält man dann die Zusammensetzung der absorbirten Gase. Was die qualitative Zusammensetzung betrifft, so lässt sie sich nur studiren, wenn man mit sehr grossen Mengen arbeitet. — 2. *Aethylen und Acetylen*. Man bringt das nach dem Schütteln mit Schwefelsäure übrig bleibende Gas in einen kleinen trocknen verschliessbaren Kolben und vermischt es darin mit $^1/_{10}$ seines Volums ausgekochter Schwefelsäure. Darauf schüttelt man ununterbrochen und energisch mindestens $^3/_4$ Stunde lang. Nach dieser Zeit ist auch das Acetylen verschwunden. Man misst den Rückstand. Die Existenz des Acetylens muss vorher durch eine besondere Probe nachgewiesen werden. Die relative Menge kann annähernd durch ammoniakalisches Kupferchlorür bestimmt werden. Zur Controle kann man das Gas vor und nach dieser Behandlung verbrennen und die Resultate mit einander vergleichen. — 3. *Benzol* und Analoge. Nachdem alle Aethylen- und Acetylenkohlenwasserstoffe entfernt sind, wird das Gas über Wasser aufgefangen und gemessen, indem man die Tension des Wasserdampfes dabei in Rechnung bringt; hiernach lässt man conc. rauchende Salpetersäure darauf einwirken, wodurch das Benzol absorbirt wird. Zur Controle aller dieser verschiedenen Bestimmungen lässt man auf eine von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreite Probe des Gases Brom einwirken. Die hierdurch bewirkte Absorption muss gleich der Summe der durch Schwefelsäure und Salpetersäure bewirkten sein. — 4. *Kohlenoxyd*. Der Rückstand von der Einwirkung der Schwefelsäure od. des Broms wird zwei Mal mit saurem Kupferchlorür behandelt, indem man zu jeder Behandlung die Hälfte des Gases nimmt. Diese Salzlösung absorbirt das gesammte Kohlenoxyd oder lässt höchstens 1 p. c. davon zurück. Man trennt den Gasrückstand mittels der Gaspipette, beseitigt die darin enthaltenen Chlorwasserstoff- u. Wasserdämpfe durch festes Kali und misst von Neuem. So erhält man das Volum des Kohlenoxyds. — 5. Der Rückstand wird verbannt, wodurch man das Verhältniss von C u. H in einem Gemenge von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen der Methanreihe erhält. Wenn man die einzelnen Glieder der letzteren unterscheiden will, so kann dies nur durch eine methodische Anwendung der Lösungsmittel geschehen, worauf Verf. früher hingewiesen hat (Ann. Chim. Phys. [4] **20**. 418). Allein dies lässt sich nur dann ausführen, wenn der Gehalt des Gasgemenges an solchen Kohlenwasserstoffen sehr beträchtlich ist.

Schliesslich macht Vf. noch eine Bemerkung von allgemeiner Bedeutung. Die Gegenwart der Dämpfe flüchtiger Kohlenwasserstoffe aus den Reihen $C_{2n}H_{2n+2}$, $C_{2n}H_{2n}$ etc. stört die Untersuchung nach der angebenen Methode nicht, so lange das Gasgemenge durch solche Dämpfe nicht gesättigt ist und auch in Folge der durch Absorption zu bewirkenden Volumveränderungen während der Untersuchung nicht gesättigt wird. Anderen Falls würden jene Dämpfe sich theilweise condensiren und die Richtigkeit der Analyse beeinträchtigen. Diese Bedingung ist daher unerlässlich und lässt sich im Allgemeinen leicht erfüllen, wenn man die Gase vor der Untersuchung entweder comprimirt oder genügend abkühlt. (C. r. **83**. 1255.)

C. Bernard und **L. Ehrmann**, *Trennung des Kalkes von Magnesia*. Nachdem nachgewiesen ist, dass die Magnesia in den Zuckersäften unlöslich ist, wenden die Verff. dieses Verhalten zur Trennung von Magnesia und Kalk an, indem sie den Kalk in dem filtrirten Zuckersafte u. die Magnesia in dem Rückstande auf dem Filter bestimmen. Diese Methode ist in allen Fällen anwendbar, wo man beide Basen mit Leichtigkeit in den freien Zustand überführen kann. (C. r. **83**. 1239.)

H. Hager, Zur *Prüfung der Salicylsäure*. Es wurde vor einiger Zeit ein Verfahren

angegeben, die Salicylsäure auf ihre Reinheit zu prüfen, welches in der That als ein sehr einfaches angesehen werden musste. Der Versuch mit mehreren Sorten (zu verschiedenen Zeiten aus verschiedenen Bezugsquellen angeschafft) ergab nach dieser Krystallisationsprobe ein ziemlich übereinstimmendes Resultat und dennoch waren jene Sorten Salicylsäure sehr verschieden und in der Farbe graugelb, grauweisslich, weiss und blendend weiss. Diese letztere Sorte, aus der chemischem Fabrik auf Actien vor einigen Tagen bezogen, ist in der Masse schneeweiss und ein Haufwerk sehr kleiner, stark glänzender nadelförmiger Prismen. Es lag sehr nahe, dieses elegante Präparat als Ausgangspunkt der Prüfung anzunehmen. Von verschiedenen Reactionen, welche Vf. versuchte, scheint das Verhalten der reinen concentrirten Schwefelsäure zur Salicylsäure (wie bei der Prüfung des Chinins auf Reinheit) maassgebend zu sein. Eine bohnengrosse Menge Salicylsäure wird mit ca. 5 C.-C. reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und agitirt. Im Verlaufe von 5 Min. ergab jene Schering'sche Säure mit der Schwefelsäure eine gegen das Tageslicht gehalten völlig farblose Lösung. Dagegen waren alle übrigen Sorten, obgleich einige nach der von Kolbe angegebenen Prüfung als sehr reine zu erachten gewesen wären, gelbliche, gelbe bis braungelbe Lösungen. Nach des Vfs. Dafürhalten wäre bei Prüfung der Salicylsäure auf Reinheit als erste entscheidende Reaction das Verhalten derselben gegen conc. Schwefelsäure zu erachten. (Pharm. Centralhalle 17. 434.)

L. Magnier de la Source, Ueber die *Bestimmung der Trockensubstanz des Weines.* Wenn man die Trockensubstanz des Weines durch Abdampfen und Trocknen bei 100° zu bestimmen sucht, so ist es ausserordentlich schwer, wenn nicht unmöglich, zu einem constanten Gewichte zu gelangen. 10 Grm. Wein in dieser Weise behandelt ergaben:

nach 24 Stunden	0,230 Grm.	oder	23	Grm. in 1000	
„ 72 „	0,226 „	„	22,6	„	„
„ 96 „	0,225 „	„	22,5	„	„

Hieraus sieht man, dass nach 24stündigem Trocknen das Gewicht immer noch in wahrnehmbarer Weise abnimmt, eine Abnahme, die selbst nach 3 Tagen ihr Ende noch nicht erreicht zu haben scheint. Wenn auch die Differenzen gering sind, so bedingen sie doch, da die Trockensubstanz des Weines überhaupt eine sehr geringe Grösse ist, relativ grosse Unsicherheiten. Vf. hat, um diesen Uebelstand zu heben, dasselbe Verfahren angewendet wie bei der Bestimmung der Trockensubstanz des Harns und der Milch (1876. 520), mit dem Unterschiede, dass er statt 10 Grm. nur 1 Grm. Wein anwandte. Hiermit wurden folgende Zahlen erhalten:

nach 1 Stunde	0,0292 Grm.	Rückstand oder	25	Grm. in 1000
„ 2 „	0,0266	„	20,7	„
„ 3 „	0,0230	„	18,0	„
„ 6 „	0,0215	„	16,7	„
„ 10 „	0,0190	„	14,8	„
„ 28 „	1,0179	„	14,0	„

Das Gewicht der angewandten Flüssigkeit war 1,284 Grm. Nach einstündigem Trocknen war der Rückstand noch etwas klebrig aber von schön rosarother Farbe. Nach 2 Stunden erschien er bereits trockener, aber die Farbe ging ins dunkelrothe über u. änderte sich von da an fortwährend in dem Maasse, als das Gewicht des trocknenden Rückstandes abnahm. Da also auch dieses Verfahren die Unmöglichkeit zeigte, einen Rückstand von bestimmtem Gewichte und bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, so fragt es sich, ob dieses Verhalten vielleicht von einer ganz besonderen Affinität der im Weine enthaltenen festen Substanzen zu Wasser oder von einer Verflüchtigung gewisser Stoffe von schwacher Dampfspannung oder endlich von einer Zersetzung des Rückstandes selbst herrühre. Ohne Zweifel wird jede dieser Ursachen einen Antheil nehmen, wahrscheinlich aber sind es die letzteren beiden, welche die Erscheinung wesentlich bedingen, wie aus dem Verhalten des Rückstandes im Vacuum hervorgeht. Folgendes sind die Resultate von drei Trocknungsversuchen im Vacuum. Es wurden angewendet für I. 1,5380 Grm., für II. 1,5920, für III. 1,1185 Grm.

Versuchsdauer	Gew. des Rückstandes			Rückstand bezogen auf 1000		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
24 Stunden	0,0476	0,0448	—	30,9	28,1	—
48 „	—	—	0,0285	„	—	24,5
72 „	0,0456	0,0435	0,0280	29,6	27,3	24,1
96 „	—	—	—	—	—	—
120 „	0,0452	—	—	29,3	—	—
144 „	—	—	0,0265	—	—	23,5
168 „	-	—	0,0260	—	—	23,2

Man sieht, dass sich im Vacuum verhältnissmässig rasch ein constantes Gewicht herstellt; der Rückstand bewahrt aber immer eine syrupartige Consistenz. Am beachtenswerthesten aber ist der auffallende Unterschied in der Menge des nach beiden Methoden erhaltenen Rückstandes. Dieser Umstand, sowie die fortwährende Farbenveränderung während des Trocknens bei 100° weisen in der That darauf hin, dass die im Weine enthaltenen Substanzen eine solche Temperaturerhöhung nicht vertragen und dass man daher keine zuverlässigen Resultate erhält, wenn man zur Bestimmung der Trockensubstanz diejenige Weinprobe benutzt, welche zur Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile durch Destillation gedient hat. Nur durch Trocknen im Vacuum (im Winter 5—6 Tage, im Sommer etwa 4 Tage lang) erhält man Zahlen, die eine Vergleichung gestatten, doch darf man zu diesen Proben nicht mehr als 1 bis 1,5 Grm. Wein anwenden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **26.** 488.)

A. Lailler, *Bestimmung des Klebers.* Die Bestimmung des Klebers im feuchten Zustande ist durchaus ungenau; sie kann zu erheblichen Irrthümern in Bezug auf die Werthschätzung des Getreides und der Mehle führen. Nur die Bestimmung desselben im trocknen Zustande gewährt volle Sicherheit. Dieselbe ist leicht und in kurzer Zeit auszuführen. Es ist zu wünschen, dass amtlich ein Minimum von Kleber festgestellt wird, welches in den Mehlen enthalten ist. (C. r. **83.** 1293.)

8. Technische Chemie.

F. Capitaine, Ueber *Herstellung von Wasserglas aus Infusorienerde.* (Pol. Journ. **222.** 363.)

R. v. Wagner, Zur *Ammoniaksodafrage.* (Pol. Journ. **222.** 370.)

A. Gautier, Ueber *künstliche Färbung der Weine.* (Pol. J. **222.** 372; C.-Bl. 1876. 487. 603.)

H. Hager, Ist ein *Buxin enthaltendes Bier als ein verfälschtes* zu erachten? Einem Chemiker wurden mehrere Liter eines unterjährigen Bieres zur Untersuchung auf seine Bestandtheile übergeben. Dasselbe hatte einen angenehmen guten Biergeschmack, nur war das Bitter auf der Zunge etwas anhaltender und die Farbe um ein Weniges tiefer gelbbraun als beim gewöhnlichen Bayrischen Biere, wie solches im nördlichen Deutschland in den Handel kommt. Der Chemiker machte die Untersuchung nach den Angaben Hoffsted's (Pharm. Centralh. 1873. 115) und erhielt einen Niederschlag mit Gerbsäure. Diesen Niederschlag untersuchte er auf Menyanthin, Quassiin, Colocynthin, jedoch ergab der farblose gesonderte Bitterstoff nicht die Farbenreactionen mit Schwefelsäure, er erwies sich auch leicht in Aether, Chloroform, selbst in Schwefelkohlenstoff löslich. Die Alkaloidnatur ergab die deutlich alkalische Reaction und das Verhalten seiner schwefelsauren Lösung (welche nicht fluorescirend war) gegen die Alkaloidreagentien. Das dem Verf. behufs Bestimmung übersendete Alkaloid (ungefähr 0,002 aus 5 Lit. Bier) war weisslich und amorph. Aus seiner salzsauren Lösung war es durch Aetzkali fällbar, aber in einem Ueberschusse desselben löslich, Jodsäure reducirte es nicht, durch Pikrinsäure wurde es vollständig gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löste das mit Ammon gefällte farblose amorphe Alkaloid farblos und nur nach einem Tage trat eine bräunliche Färbung ein. Dieses Verhalten war dem Vf. ein genügender Beweis, dass in dem Alkaloid *Buxin* (Bibirin) vorlag. Der Brauer hat hiernach wahrscheinlich beim Kochen der Würze einen Zusatz von Buchsbaum (Buxus sempervirens) gemacht, theils um dadurch die Fällung der Eiweissstoffe, damit also die Klärung zu fördern, theils den bitteren Geschmack des, wie es scheint, genügend gehopften Bieres zu beleben. Da im Liter Bier ungefähr 0,0004 Grm. Buxin enthalten waren und das Bierdestillat einen prononcirten Hopfengeschmack aufwies, so lag hier wenigstens kein Ersatz des Hopfens durch Buxusbestandtheile vor und musste die Frage, ob eine Bierverfälschung vorliege, entschieden verneint werden. Ebenso musste die Frage, ob dieses Alkaloid als ein gesundheitsschädlicher Zusatz zum Biere zu erachten sei, entschieden verneint werden, da Buxin in Gaben bis zu 0,5 (in mit Salzs. sauer gemachtem Wasser) keine anderen Erscheinungen hervorbringt als eine gleiche Menge Chininhydrochlorat, d. h. man befindet sich danach recht wohl. Die von Conzen angegebenen Symptome, bei Hunden nach Gaben von 0,1 bis 0,8, sind ganz dieselben, welche er auch erhalten haben würde, wenn er statt des Buxins Chinoidin ohne Säure angewendet hätte. Es ist eben ein grosser Unterschied, ob ein stark basisches Alkaloid für sich oder als lösliches Salz gegeben wird. Nach des Vfs. etwa vor 10 Jahren an sich selbst gemachten Versuchen mit Buxin ist dieses Alkaloid bei einer Dosis von 0,5 in salzsaurem Wasser gelöst, einige Tage hintereinander wiederholt, abgesehen von einem etwas vermehrten Stuhlgange, ohne jede auffallende Wirkung und schien es dem Chinin gegenüber vielleicht etwas weniger kräftigend zu sein. Genug, eine der Gesundheit irgendwie nachtheilige Substanz ist Buxin nicht.

Vf. kommt hierbei auf die Beurtheilung eines Bieres zurück, welches Spuren fremder Bitterstoffe, wie Quassiin, Cnicin, Menyanthin, Salicin, Absynthiin enthält. Alle diese Bitterstoffe sind auch in grösserer Menge genommen unschuldiger Natur, um so mehr in ihrer homöopathischen Verdünnung und dann um so weniger zu beanstanden, wenn das be-

treffende Bier eine Hopfung erfahren hat. Hierbei wolle man nicht vergessen, dass jeder Brauer, jede Brauerei gewisse Recepte hat, welche Substanzen angeben, um das Bier mundiger zu machen, den Geschmack desselben angenehm zu modificiren oder auch die Klärung zu fördern. In letzter Beziehung ist die Weidenrinde ein willkommener Gegenstand. Diese Recepte geben z. B. an: Anis, Fenchel, Zimmt, Coriander, Kümmel, Wachholderbeeren, Dreiblatt, Cardobenedictenkraut, Quassia, Enzian, Weidenrinde. Diese Substanzen kommen nicht nur in höchst unbedeutender Menge, sondern auch unabhängig von der Hopfung in Anwendung. Einige der durch jene Zusätze zur Würze im Biere vertretenen indifferenten Bitterstoffe sind gewöhnlich schon in Folge der Gährung der Würze vorschwunden, so dass ihr Nachweis im fertigen Biere eine reine Unmöglichkeit ist. Wenn von einem solchen Nachweise dennoch die Rede ist, so kann man denselben in den meisten Fällen als das Resultat chemischer Combinationen, und nicht als wirklich geschehen ansehen. Ebenso steht es mit dem Versetzen des Bieres mit Pikrinsäure, Strychnossamen, Colchicumsamen, Kockelkörnern, Seidelbast, Belladonna und anderen gesundheitsschädlichen Stoffen. Diese Zusätze sind wahrscheinlich nie vorgekommen. Sie existiren nur in den Abhandlungen über Bieruntersuchungen.

Durch den oben erwähnten Fall werden wir belehrt, dass den unschuldigen Bierzusätzen auch der Buchsbaum zuzuzählen ist, derselbe aber in allen den bekannten Abhandlungen über Bieruntersuchungen übersehen wurde. Nichts destoweniger findet man in älteren Büchern die Angabe, dass Buchsbaum ein Surrogat des Hopfens sei. (Pharmac. Centralh. **17**. 425.)

Th. Knösel, Ueber *Cellulosefabrication*. (Pol. Journ. **222**. 257. 354.)

Merrick, *Analyse californischer Weine*: I. *California Riesling* 1865, blassstrohgelber und angenehm lieblicher Wein; II. *California Gutedel* 1868, besserer Wein als der Riesling, wenn auch von denselben Haupteigenschaften; liebliche Blume und ebenso blassgelb; III. *Muscatel* 1870, starker Wein, welcher den Muscatgeruch und -geschmack besitzt, Farbe strohgelb; IV. *Angelica* No. 1, sehr süsser, fast syrupartiger Wein von leidlicher Blume, unangenehmem Nachgeschmack, Farbe bräunlich; V. *Angelica* No. 2, sehr verschieden von No. 1, einem schlechten starken Syrup sehr ähnlich, wahrscheinlich mit Spiritus gemischt, Farbe bräunlich; VI. *California Hock*, schlechter und stärkerer Wein als der entsprechende deutsche Hochheimer, Farbe die des gewöhnlichen Hochheimers:

	I	II	III	IV	V	VI
Spec. Gew. bei 15,5°	0,989	0,9906	0,9901	1,0591	0,9835	—
Alkohl nach Vol.	12,000 p. c.	11,0 p. c.	13,0 p. c.	11,50 p. c.	21,0 p. c.	14,0 p. c.
Rückstand bei 100°	2,050	1,99	2,45	13,20	2,40	1,80
Asche	0,260	0,21	0,24	0,272	0,10	0,20
Alkalien als $KO.CO_2$	0,010	0,024	0,03	0,045	—	0,031
Unlösl. Rückstand	0,053	0,04	0,008	0,004	—	0,04

Hiernach sind die Weine Californiens stärker als die denselben entsprechenden Deutschlands. Verf. nimmt an, dass allen Spiritus zugesetzt sei. (Amer. Chem. 1875, No. 63; Arch. Pharm. [3] **9**. 544.)

Arm. Gautier, Ueber die *betrügerische Färbung der Weine*. Uebersetzt aus dem Bull. Soc. Chim. Par. (Arch. Pharm. [3] **9**. 486; C.-Bl. 1876. 487. 603.)

Ferd. Fischer, Ueber die *Anforderungen, welche an ein für Bierbrauereien bestimmtes Wasser zu stellen sind*. (Pol. J. **222**. 494.)

Tieftrunk, Ueber *Leuchtgas*. (Vortr. geh. in der Sitz. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fl. in Berl. Sitzungsprotok. v. 3. Apr. u. 12. Juni 1876; Pol. J. **222**. 466. 558.)

Crozet, *Gewinnung des Seifenzinns* bei Truro in England. Unter dem Wasser der kleinen Buucht von Restronguet bei Truro befindet sich eine werthvolle Ablagerung von Seifenzinn, die von Schlamm und Sand bedeckt wird und auf dem felsigen Grunde lagert. Diese Erzart ist gewöhnlich von besserer Qualität wie die aus Gängen; das Reichste bilden reine Krystalle von Zinnoxyd. Nachdem die Ausbeutung dieses Vorkommens in verschiedenen Zeitperioden verfolgt, liegen gelassen und wieder aufgenommen worden, wurde sie 1843 aufgegeben, da die gewonnenen Resultate mit den Kosten nicht im Verhältnisse standen. 1871 nahm man die Arbeiten mittels neuer Processe wieder auf, deren Erfolg ihren Werth bestätigte. Man untersuchte das Terrain zunächst mittels Bohrungen im offenen Meere, welche erwiesen, dass die Zinnablagerung unmittelbar auf dem Felsengrunde ruhte, eine abwechselnde Mächtigkeit von 0,45 bis 1,20 Meter besass und in einer Höhe von 18 Mtr. mit Schlamm und Sandmassen bedeckt war. Die Bohrlöcher sollten 0,125 Mtr. Durchmesser haben; da sie aber auf die ganze Länge zu verrohren waren und es sehr schwer gewesen wäre, so weite Röhren nach dem Niederbringen wieder herauszuziehen, da der umhüllende Schlamm energisch anhaftete, so zog man Bohrlöcher von 0,075 Mtr. Weite vor. Die bei diesem verminderten Durchmesser durch die Sonde erhaltenen Proben waren genügend, um die Reichhaltigkeit der Lagerstätte darzuthun. Nach Beendigung dieser Vorarbeiten ging man an die zur Gewinnung nöthigen Arbeiten, deren Ausführung in unserer Quelle beschrieben ist. (Bull. soc. de l'ind. miner.; B.- u. Hüttenm.-Z. **35**. 443.)

Die deutsche chemische Industrie auf der Centennial-ausstellung in Philadelphia 1876,

von

Rud. von Wagner.

(Schluss.)

Die dritte Theerfarben-Fabrik in der deutschen Abtheilung war die Anilin- und Alizarinfarben-Fabrik von F. R. Bayer und Co. in Barmen. Nächst der Berliner Anilinfarben-Fabrik gehörte die Vitrine aus Barmen zu den schönsten Ausstellungen der chemischen Abtheilung im Main-Building. Sie war auch die einzige, die das im Jahre 1869 von Gräbe und Liebermann entdeckte künstliche Alizarin aus dem Theerbestandtheile Anthracen zur Anschauung brachte. Die Industrie des auf synthetischem Wege erhaltenen Alizarins oder Krapprothes, von der man noch vor drei Jahren bei Gelegenheit der Wiener Weltausstellung hoffte, dass sie dem Krappbau und der Fabrication der Krappfarbstoffe bald den Garaus machen würde, ist von der Ungunst der Zeit härter getroffen worden als irgend ein anderer Gewerbszweig und hat im Kampfe um das Dasein mit dem Krapp schwere Wunden davongetragen, die leider heute noch nicht vernarbt sind. Man hegt die Zuversicht, dass die grössere Ausbeute, die man in jüngster Zeit bei der Herstellung des künstlichen Alizarins erzielt, der jungen Industrie neue Hülfstruppen zuführen werde. Angesichts der so lehrreichen Geschichte der Alizarin-Fabrication sieht man recht deutlich, dass das „habent sua fata" nicht blos von Büchern gilt. Die Barmer Fabrik stellte eine fast vollständige Sammlung der von ihr verarbeiteten Rohstoffe und der daraus hervorgegangenen Producte aus, und gab somit auch dem Nichtfachmanne Gelegenheit sich Einsicht in den Gang ihrer Fabrication zu verschaffen. Für die Grösse des Betriebes des Etablissements zeugt der Umstand, dass der Umsatz desselben im Jahre 1875 6,843,000 Mk. betrug.

Recht interessant war die Ausstellung von M. B. Vogel in Leipzig u. Lindenau und unter den ausgestellten Producten namentlich das Anilingrün und das Methylviolet. Bemerkenswerth ist ausserdem der vorhandene Indigo-Ersatz (keine Anilinfarbe), der sich als Surrogat des Indigo beim Färben von Küpenblau auf vegetabilische Gespinnste bereits bewährt hat. Im hohen Grade tadelnswerth war die Aufstellung der Vogel'schen Präparate, die Vf. nach langem vergeblichen Suchen in der chem. Abtheilung endlich auf unpolirten Brettchen an der Rückwand eines grossen Schrankes auffand. Die chemische Farbwaaren-Fabrik von Th. Würtz's Nachfolger in Leipzig trat mit ihren von früheren Weltausstellungen hinlänglich bekannten Orseille-Präparaten und dem Korallin, die Farben-Fabrik von Gebr. Vossen in Aachen mit vortrefflichen Farben für Buntpapier- und Tapeten-Fabrication auf.

Die aus Deutschland ausgestellte Tinte hatte gegenüber den anerkannt ausgezeichneten Tinten aus den Vereinigten Staaten, aus Frankreich und aus England einen schweren Stand. Um so ehrenvoller war es für die Fabrik von Eduard Beyer in Chemnitz, dass die von ihr in geschmackvoller Weise und in vollem Verständnisse des Ausstellungswesens der schaulustigen Menge und der Jury dargebotenen Copir-, Schreib- und Luxustinten sich probehaltig erwiesen und grosse Anerkennung fanden.

In Folge des eigenthümlichen, mit den Grundsätzen der Technologie nicht immer in Einklang zu bringenden amerikanischen Classificationsprincipes war die Collectivausstellung bayerischer leonischer Waaren, Blattmetalle und Broncefarben der chemischen Jury zur Prüfung und Begutachtung überwiesen worden, obgleich streng genommen nur die Broncefarben in die Chemiegruppe gehören. Vf. nimmt daher von der Besprechung der leonischen Waaren, wie sie u. a. die altehrwürdige und berühmte Fabrik von Georg Adam Beckh in Nürnberg ausgestellt, von dem Blatt- u.

Scheidegolde G. E. Schätzlers in Nürnberg Umgang und hält sich nur an die Broncefarben, damit einen Gewerbszweig berührend, der im eigentlichsten Sinne ein specifisch bayerischer genannt werden muss. Die Fabrication dieser interessanten Farben ist hauptsächlich in Nürnberg und dessen Umgegend heimisch und sendet namhafte Quantitäten nach dem europäischen Auslande und den Vereinigten Staaten. Der Export nach der Union entzifferte 1874—75 einen Werth von 818,966 Mk. Die in Philadelphia vertretenen Broncewaaren-Fabrikanten waren Leo Hänle in München, Gg. L. Fuchs und Söhne in Fürth, Fr. Nüchterlein in Fürth, Fr. Metz in Fürth, Stoeber und Segitz in Fürth, J. L. u. P. Weidner in Nürnberg, H. u. Ch. Reich in Nürnberg, Eiermann und Tabor in Fürth und J. C. Meier in Fürth. Es sei erlaubt beizufügen, dass, in Anbetracht der zum grossen Theile vorzüglichen u. zweckentsprechend ausgestellten Broncefarben, für sämmtliche bayerische Aussteller dieser Artikel bei der Centennialcommission die Ehrenmünze beantragt worden ist. Jedoch wo Licht ist, fehlt auch der Schatten nicht, und die Freunde des Vfs. in Nürnberg und Fürth werden es ihm nicht verargen, wenn er ihnen sagt, dass nach der allgemeinen Ansicht in Philadelphia die Schrankcombination, in welcher die in Rede stehende Collectivausstellung untergebracht war und die, wie Vf. vernahm, im Februar d. J. bei einer provisorischen Ausstellung in Nürnberg sich leidlich ausgenommen haben soll, in dem überaus eleganten und festlich geschmückten Main-Building nichts weniger als einen salonfähigen Eindruck machte.

Dem Preisgerichte für die chemische Gruppe in Philadelphia waren auch die ätherischen Oele und die Parfümerien zur Prüfung und Begutachtung zugetheilt.

Was die ätherischen oder flüchtigen Oele des Pflanzenreiches betrifft, so ist deren Bereitung aus einem vor wenigen Jahrzehnten noch dem Apotheker gänzlich überlassenen Geschäfte ein schwunghaft betriebener und blühender Gewerbszweig geworden, dessen Mittelpunkt für Deutschland Leipzig ist. Auch dem Laien ist es nicht unbekannt, wie ungenügend bei dem heutigen Entwickelungsgrade der organ. Chemie die Bezeichnung „ätherische Oele" ist. Der gemeinsame Charakter derselben spricht sich nur in dem „Aetherischen" aus, das in unwägbarer Menge noch den specifischen Geruch der Materialien bedingt, aus denen diese Oele gewonnen wurden. Die moderne organische Chemie hat von vielen der in der Natur vorkommenden ätherischen Oele so genau das Wesen ihrer Zusammensetzung ergründet, dass deren künstliche Herstellung mit Leichtigkeit und in wirthschaftlicher Hinsicht vortheilhaft auszuführen ist. Beispielsweise sei hier des Senföles gedacht, welches mit gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften und mit derselben medicinischen Wirkung, wie das aus den Senfkörnern gewonnene, aus Allyl-Alkohol, einem Producte der trockenen Destillation des Holzes, dargestellt wird. Solch synthetisches Senföl war auf der Philadelphia-Ausstellung mehrfach, und zwar aus Deutschland, ausgestellt. Wie schon früher gesagt, stellt man jetzt echtes Bittermandelöl — nicht zu verwechseln mit dem künstlichen unter der Benennung Mirbanöl im Handel vorkommenden bittermandelölähnlichen Producte — aus Toluol, ferner echtes Wintergrünöl aus der Kolbe'schen Salicylsäure dar. Der jüngsten Zeit angehörig ist die künstliche Darstellung des lieblich riechenden Spiräaöles durch Behandlung eines Gemisches von Phenol und Chloroform mit Natronlauge. Der unermüdliche Fleiss der deutschen Chemiker hat ermittelt, dass das Löffelkrautöl (Cochlearia officinalis) das Senföl der Butylreihe, das Oel der Capucinerkresse (Tropaeolum majus) das Nitril der Phenylessigsäure und das Oel der Brunnenkresse (Nasturtium officinale) das Nitril der Phenylpropionsäure sei.

Angesichts dieser Ergebnisse der Forschungen auf dem Gebiete der organischen Chemie ist es erlaubt, die Hoffnung auszusprechen, dass auf den Ausstellungen der nächsten Generation künstlich dargestelltes Rosenöl, Citronenöl, Nelkenöl und ähnliche wohlriechende Oele nicht fehlen werden, die man heute nur durch Destillation oder durch Extraction aus den betreffenden Pflanzentheilen zu gewinnen im Stande

ist. Die auf der Centennial-Ausstellung vertretenen Leipziger Firmen SCHIMMEL u. Co., E. SACHSE und Co., GOEDECKE und Co. und KLUGE und PÖRITZSCH (ätherische Oele, künstliche Essenzen, Fruchtäther, organische Säuren etc.) sind in Europa und jenseits des Oceans zu bekannt, als dass eine Beschreibung der ausgestellten Objecte und eine Schilderung der Anerkennung, welche sie drüben gefunden, noch nöthig wäre. Nachahmungswürdig erscheint das von SCHIMMEL und Co. nach dem Muster des Kolbe'schen Laboratoriums angelegte analytische Laboratorium, in welchem ein Chemiker wissenschaftlichen Forschungen über ätherische Oele obliegt. Als ein Fortschritt in der Herstellung der flüchtigen Oele ist hervorzuheben, dass mehrere dieser kostbaren Substanzen, die man bisher nur mit Hülfe von Dampfdestillation herzustellen vermochte, seit kurzer Zeit mittels Extraction gewonnen werden. So stellte die Firma SCHIMMEL und Co. in Philadelphia Nelkenöl von tadelloser Qualität aus, welches aus den Gewürznelken durch deren Extraction mit Aether in dem Hirzel'schen Apparate erhalten worden war. Im Interesse der in Rede stehenden Industrie sei bemerkt, dass das grosse und berühmte Haus RIGAUD und Co. in Paris seit Kurzem zur Extraction der ätherischen Oele aus den Vegetabilien sich des angenehm riechenden Tetrachlorkohlenstoffes (bei 77° C. siedend) und des Methylenchlorides (bei 40° C. siedend) mit grösstem Erfolge bedient. In Philadelphia waren von der genannten Pariser Fabrik Zeichnungen des hierzu angewendeten Apparates, welcher die immerhin kostspieligen Extractionsmittel vollständig wieder zu gewinnen gestattet, und die nach diesem Processe dargestellten Producte ausgestellt. Auch an neuen ätherischen Oelen und an neuen in der Parfümerie anwendbaren aromatischen Droguen fehlte es in Philadelphia nicht. Neben dem Ylang-Ylang (Anona odoratissima), dessen Anwendung zur Bereitung von Parfüms seit der Wiener Weltausstellung geradezu ins Unglaubliche gestiegen ist, fanden sich die rosenähnlich riechende, auf Java wachsende Champaca, die Kananga aus Batavia, deren Oel einen an Ylang erinnernden, aber minder angenehmen Geruch zeigt; die Alexia, eine aus Niederländisch-Indien stammende Rinde, welche, mit Weingeist ausgezogen, ein überaus lieblich riechendes Bouquet giebt; das Dilhem-Oel, wie es scheint, eine Varietät des ätherischen Oeles des Patchouli; die Malaguetta, ein an Jasmingeruch erinnerndes Oel aus Cuba; das ähnlich riechende Melati-Oel, das Kamoengin-Oel, das Tandjoeng-Oel etc.

Die Parfürmerie, ein zwar kleines, aber nicht uninteressantes Capitel der Culturgeschichte, ist auf den Weltausstellungen durchweg derjenige Gewerbszweig, der, wie kaum ein zweiter, dem Preisgerichte Verlegenheiten verursacht. Nicht selten legt der Aussteller mehr Gewicht auf die Form als auf den Inhalt, und beschädigt dadurch seine Interessen, wenn, wie es fast immer der Fall, die ihn beurtheilende Jury aus Chemikern und Technologen zusammengesetzt ist. Es leuchtet ein, dass jede Begutachtung eines eingesendeten Parfürmerie-Artikels bis zu einem gewissen Grade eine rein subjective sein muss. Denn was „de gustibus etc." gilt, gilt erfahrungsgemäss in noch höherem Grade von den Gerüchen, und trotz der grossen Verschiedenheit der Eindrücke, welche verschiedene Organisationen durch das Riechen u. Einathmen flüchtiger Stoffe in sich aufnehmen, giebt es einige allgemeine Grundsätze, die, so lange es an einer dem Buche BRILLAT-SAVARINS über den Geschmack an die Seite zu stellenden „Physiologie des Geruches" fehlt, bei der Beurtheilung von Parfümerien nicht ausser Acht zu lassen sind. Man hat zu unterscheiden, ob eine einzige chemische Verbindung oder ein Gemenge verschiedener Stoffe vorliegt; ist ersteres der Fall, so ist der Geruch — gleichviel ob er uns behagt oder nicht — eine gegebene Grösse, so gut wie das Moleculargewicht, der Siedepunkt und die Dampfdichte. Der Verfertiger der Parfürmerie ist mithin einflusslos auf diejenigen Eigenschaften des vorliegenden Stoffes, um derentwillen die Verbindung als Riechstoff verwendet wird. Liegt dagegen der letztere Fall vor, so hat der Parfümeur Gelegenheit seine Kunst zu zeigen.

Meist sind seine Essenzen und Bouquets Lösungen verschiedener ätherischer Oele in Alkohol, deren Componenten fast stets in ungleichem Maasse sich verflüchtigen. Die Aufgabe des Parfümeurs ist es nun, sein Product so herzustellen, dass ein inniges Verklingen der einzelnen Geruchstöne zu einem einzigen Empfindungsaccorde Statt findet. Zu dem Ende dürfen die Componenten sowohl in Geruch als auch in Bezug auf Verdampfungsvermögen nicht zu sehr von einander verschieden sein. Ein Normalparfüm ist in dieser Hinsicht das Kölnische Wasser, wesentlich aus einer alkoholischen Lösung der ätherischen Oele von Früchten verschiedener Aurantiaceen bestehend, welche in chemischer und physikalischer Beziehung fast gleich sind und eben nur im Geruche von der Parfümerie geschickt benutzte Verschiedenheiten darbieten. Es liegt auf der Hand, dass die Bereitung eines Parfüms nicht an den Namen des Herstellers und nicht an eine Stadt gebunden ist, auch nicht an eine Strasse und noch viel weniger an eine Hausnummer, und dass diejenigen, die Garantien dafür geben, dass das Recept, nach dem sie arbeiten, schon Jahrhunderte alt sei, sich die eigenthümliche Aufgabe stellen: unbeirrt um das Fortschreiten der Wissenschaft den Gedanken der Veränderung, also auch der Vervollkommnung ihres Productes fern zu halten.

Aussteller von deutschem kölnischen Wasser fanden sich in Philadelphia zwei, nämlich Johann Maria Farina, Jülichplatz Nr. 4, und F. Maria Farina, Glockengasse 4711. In gleicher Weise wie vor drei Jahren in Wien fanden auch in Philadelphia die Producte beider Aussteller beim Publikum wie bei den Preisrichtern die verdiente Anerkennung. Letztere Firma hatte die glückliche und nachahmungswürdige Idee realisirt, einen geschmackvoll eingerichteten Verkaufsstand in der deutschen chemischen Abtheilung zu etabliren, der in Folge der vorzüglichen Qualität des kölnischen Wassers, der Toilettenseifen und anderer Parfümerien sich in kurzer Zeit die Gunst der Besucher der Ausstellung erwarb.

Zur Zeit der Pariser Ausstellung 1867 wurden Frankreich und England immer noch als die hohe Schule der Parfümerie bezeichnet, und wenn gleich heute zugegeben werden muss, dass die genannten Länder, insbesondere Frankreich, in den Geruchsmoden immer noch den Ton angeben, so kann man dem deutschen Parfümeriegewerbe, was Qualität der Materialien und äussere Eleganz in der Aufmachung betrifft, grosse und erfreuliche Fortschritte nicht absprechen. Die lange Zeit beliebte Imitation französischer Form und Etiketten ist ein längst überwundener Standpunkt. Auf der transatlantischen Ausstellung zeichneten sich in der deutschen Abtheilung die schönen Producte von F. R. Wolff und Sohn in Karlsruhe (feine Parfümerien, Toilettenwasser und Seifen), die rühmlich bekannten Präparate von Gustav Lohse in Berlin und die mit künstlerischem Verständnisse hergestellten Gegenstände aus Seife von Anton Säuberlich in Zwickau und J. Chr. Bloedner Sohn in Gotha aus. Die Vitrinen der beiden letztgenannten Aussteller waren selten frei von Beschauern, die an den Attrapen, den Imitationen von Kern- und Steinobst u. an den niedlichen Fruchtkörbchen sich erfreuten.

Von den Pudern und Schminken von B. Langwisch in Hamburg fanden namentlich die Fettschminken und Fettpuder bei den Besuchern der Ausstellung, auch den zahlreichen farbigen, vielfache Beachtung und Beifall. (Neues Repertor. für Pharm. **25.** 531.)

Kleine Mittheilungen.

Versuche in Wassercultur über den Bedarf der Haferpflanze an Stickstoffnahrung und an fixen Nährstoffen, von E. Wolff. Die Versuche wurden in den Jahren 1874 und 75 ausgeführt; die Concentration der Nährstofflösung war 0,3 pro mille und darin das Verhältniss der fixen Nährstoffe ein solches, wie es der mittleren Zusammensetzung der kieselsäurefreien Asche der auf dem Felde gewachsenen Haferpflanze entspricht. In den einzelnen Versuchen wurden die Nitrate in geeigneter Weise durch Sulphate und Chloride ersetzt. Bei viermaliger Erneuerung der Nährstofflösung während der Vegetationszeit der Pflanze erzielte man durchschnittlich pro Glas von 1600 C·C. Inhalt an wasserfreier Substanz:

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Stickstoffzufuhr	Grm.	—	0,052	0,104	0,156	0,208	0,260
Körner	„	1,190	3,275	4,400	5,500	(5,254)	6,451
Stroh und Spreu	„	1,381	4,157	6,817	8,964	11,203	11,309
Wurzeln etc.	„	0,790	1,882	2,771	2,986	3,250	3,430
Ganze Pflanze	„	3,361	9,314	13,988	17,432	29,777	21,190

Mit der steigenden Stickstoffzufuhr hat also die Production von Körnern, Stroh und Wurzeln regelmässig zugenommen. Das Gewicht von 1000 Stück der wasserfreien Körner war ein mittleres und überall ziemlich gleiches, nämlich =24—25 Grm. Dagegen nimmt das Gewicht der Wurzeln (nebst Wurzelknoten und etwa 2 Cmtr. langen Stoppeln) im Verhältnisse zum Gesammtgewichte der Pflanze entschieden ab mit der üppigeren Entwickelung der letzteren (von 24 p. c. in Versuch I bis schliesslich 16 p c. in Versuch VI). Ferner wird das Verhältniss der Körner zum Stroh ein weiteres mit der steigenden Stickstoffzufuhr und mit der erhöhten Production an Trockensubstanz (von 1 : 1,16 bis auf 1 : 1,75); grössere Stickstoffmengen wirken daher relativ günstiger für die Stroh- als für die Körnerbildung. Aber auch für die ganze Pflanze nimmt die Productionskraft der Stickstoffnahrung mit der steigenden Zufuhr derselben ab, nämlich in dem folgenden Verhältnisse:

Stickstoffzufuhr	1	2	3	4	5
Productionszunahme	1	1,79	2,36	2,76	3,00

Berechnet man die Production überall auf die gleiche Stickstoffmenge und setzt den Mehrertrag bei der geringsten Stickstoffzufuhr (Versuch II) = 100, so erhält man in abgerundeten Zahlen, theils für die absolute Stickstoffmenge, theils für die Stickstoff-Differenz in den einzelnen Versuchen:

Berechnet auf die	Versuche II.	III.	IV.	V.	VI.
ganze Stickstoffmenge	100	90	80	70	60
Stickstoffdifferenz	100	80	60	40	20

Ferner auf die Körner allein bezogen:

	Versuch II.	III. und IV.	V. und VI.
Ganze Stickstoffmenge	100	75	50
Stickstoffdifferenz	100	50	25

Der Stickstoffgehalt der Pflanze in Procenten der Trockensubstanz nimmt zu mit der reichlicheren Zufuhr der Stickstoffnahrung, in den vorliegenden Versuchen von 0,6 bis auf 1,1 p. c., in den Körnern von 1,1 bis 2,2 p. c., in dem Stroh von 0,27 bis 0,58 p. c. Man kann ferner den Versuchsresultaten entnehmen, dass das absolut nothwendige Minimum des Stickstoffgehaltes 0,6 bis 0,7 p. c. von der Trockensubstanz der reifen Pflanze beträgt, dass aber nur dann eine recht vollkommene und üppige Ausbildung erfolgt, wenn die Pflanze Gelegenheit hat, wenigstens bis zu 1 p. c. der nach der völligen Reife geernteten Trockensubstanz aus der Umgebung ihrer Wurzeln aufzunehmen. Direct aus der umgebenden Luft durch die Blätter scheint fast gar keine Stickstoffnahrung in die Haferpflanze überzugehen.

In Hohenheim sind seit 11 Jahren alljährlich zahlreiche Versuche in Wassercultur ausgeführt worden, hauptsächlich um den Minimalbedarf der Haferpflanze an den einzelnen Nährstoffen zu ermitteln. Nach vorläufiger Berechnung hat sich hierbei in Procenten der Trockensubstanz der reifen Haferpflanze ergeben:

	P_2O_5	K_2O	CaO	MgO	SO_3	Gesammt-Reinasche	Stickstoff
Minimalbedarf	0,35	0,50	0,16	0,10	0,10	1,21	0,7
Bei guter mittlerer Ausbildung d. Pflanze	0,50	0,80	0,25	0,20	0,20	1,95	1,0

Die letzteren Zahlen entsprechen ziemlich den Mengen der Aschenbestandtheile, welche durchschnittlich in der reifen Pflanze des gewöhnlichen Feldhafers gefunden worden sind, namentlich wenn man beachtet, dass noch gewisse Mengen von Eisenoxyd und besonders von Chlor und Natron

hinzukommen. Im Feldhafer (Stroh und Körner zusammengenommen) sind nämlich im Mittel etwa 2,5 p. c. der Trockensubstanz an kieselsäurefreier Reinasche enthalten.

In den obigen Versuchen betrug die Gesammtmenge der Asche 5,5 bis zu 7,8 p. c. von der Trockensubstanz der reifen Pflanze. In früheren Versuchen über den Minimalbedarf der Haferpflanze an Phosphorsäure ergab sich (bei $^1/_4$ pro mille Concentration und 3maliger Erneuerung der Lösung) ein Gehalt an Reinasche von 4—5 p. c. Die geringste Menge von Reinasche, welche bisher bei noch guter Ausbildung der Haferpflanze in Körnern wie im Stroh in Hohenheim beobachtet wurde, war 3 p. c., und dies auch nur, wenn man kleinere Vegetationsgefässe (von 800 C.-C. Inhalt) benutzt hatte. Um alle Luxusconsumption der Pflanze zu verhindern und die Aufnahme nur der relativ geringsten Menge aller wesentlich fixen Nährstoffe zu bewirken, ist es nothwendig, ausserdem noch eine ziemlich indifferent sich verhaltende Mineralsubstanz der Pflanze darzubieten. In der Natur bedienen sich hierzu die grasartigen Gewächse der Kieselsäure; die reife Feldhaferpflanze enthält in der Trockensubstanz durchschnittlich etwa 5 p. c. an Gesammtasche, wovon die Hälfte Kiesels. ist. In einigen Wasserculturen, welche in Hohenheim in kieselsäurehaltiger Lösung ausgeführt wurden, erzielte man Haferpflanzen mit 4—5 p. c. Gesammtasche und in der letzteren bis zu 31 p. c. Kieselsäure. Dadurch ferner, dass man eine grössere Menge von Calciumnitrat darbietet, kann man sehr kalkreiche Haferpflanzen erhalten, mit etwa 2 p. c. der Trockensubstanz und bis zu 38 p. c. der Gesammtasche an Kalk; auch lässt sich hierbei das Calciumnitrat theilweise durch Calciumsulphat ersetzen. Auf solche Weise wird also die Kieselsäure durch eine andere, in diesem Falle grossentheils indifferent sich verhaltende Mineralsubstanz vertreten. Es soll in dieser Richtung weiter gearbeitet und also ermittelt werden, ob auch ohne Zufuhr von Kieselsäure, dagegen bei erhöhter Aufnahme von Kalk normale, gut ausgebildete Haferpflanzen zu erzielen sind mit Minimalmengen aller anderen wesentlichen Aschenbestandtheile. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Versamml. 1876. Beilage S. 170.)

Ueber Luftheizung, von R. Kayser. Wohl über keine Heizungsart gehen die Ansichten so weit auseinander, als über die Luftheizung. Während sie von ihren Anhängern geradezu als das Ideal einer Heizungseinrichtung gepriesen wird, machen ihre Gegner auf beträchtliche Uebelstände aufmerksam, welche mit ihr verbunden sein sollen, und dass diese Vorwürfe nicht unbegründet sind, wird aus Nachstehendem hervorgehen. Jede Heizeinrichtung besitzt zwei Seiten, nach welchen sie vorzüglich zu beurtheilen ist: erstens ihr Wärmeeffect und zweitens ihr Einfluss auf die Beschaffenheit der erwärmten Luft. Letztere Seite der Luftheizung wurde vom Vf. einer eingehenden Untersuchung unterzogen, deren hauptsächlichste Resultate in Folgendem kurz angeführt sind, wobei beiläufig bemerkt werden mag, dass die betreffenden Untersuchungen an der im bayerischen Gewerbemuseum befindlichen Luftheizung unternommen wurden.

1. *Untersuchungen auf Anwesenheit von Kohlenoxyd.* Dieselben wurden zuerst nach der von C. Ludwig vorgeschlagenen Methode unternommen, welche auf der Oxydirbarkeit des Kohlenoxyd zu Kohlensäure durch mässig concentrirte Chromsäurelösung beruht. 50 Lit. der erwärmten, direct aus dem Leitungsrohre entnommenen und durch Baumwolle filtrirten Luft wurden mittels eines Aspirators langsam zur Beseitigung der vorhandenen Kohlensäure durch Kalilauge und dann durch eine Röhre geleitet, in welcher sich mit Chromsäurelösung benetzter Bimstein befand; die aus diesem Rohre tretende Luft wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Chlorcalcium durch einen gewogenen Kaliapparat geleitet und durch dessen Gewichtszunahme das zu Kohlensäure oxydirte Kohlenoxyd bestimmt. — Ferner wurde ein gleiches Quantum erwärmter Luft wie vorhin durch eine Lösung von Kupferchlorür in conc. Salzsäure geleitet, dann die Kupferlösung in einem geeigneten Apparate mit Wasser verdünnt, wodurch sich aus ihr ein gasförmiger Körper entwickelte, der sich seinem chemischen Verhalten nach als Kohlenoxydgas herausstellte. Je zehn der nach den beiden angeführten Methoden an verschiedenen Tagen u. verschiedenen Tageszeiten vorgenommenen Untersuchungen ergaben in allen Fällen das Vorhandensein von Kohlenoxyd. In gleicher Weise unternommene Untersuchungen der Luft vor ihrem Eintritte in den Heizungsapparat ergaben die Abwesenheit von Kohlenoxyd.

2. *Untersuchungen auf Zersetzungsproducte des Staubes.* Eine grössere Menge, etwa 60 bis 70 Lit., aus dem Leitungsrohre entnommene erwärmte Luft wurde mittels eines Aspirators durch einen mit absolutem Alkohol versehenen Kaliapparat gesogen. Nach Beendigung des Versuches hatte der Alkohol eine gelbe, bei zwei Versuchen sogar gelbbraune Färbung angenommen, ausserdem waren zahlreiche dunkle Flocken in ihm vorhanden. Filtrirt und verdunstet hinterblieb ein in Wasser unlösliches, bräunlich gefärbtes Extract, welches intensiv kratzend schmeckte, ein eben solches Gefühl im Halse verursachte und einen theerartig-brenzlichen Geruch besass. Die erwähnten Flocken erwiesen sich bei genauerer Untersuchung als russartige Körper. — Versuche, die mit Luft vor ihrem Einströmen in den Heizungsapparat in gleicher Weise unternommen wurden, ergaben keine Färbung des Alkohols, und enthielt derselbe nach Beendigung des Versuches nur einige Russflocken, von welchen durch Filtration befreit, er ohne Rückstand verdunstete. Es ist also die kratzend schmeckende theerartige Substanz während des Heizprocesses entstanden.

Es ist nun in hohem Grade wahrscheinlich, dass das eigenthümliche trockene Gefühl im Halse, sowie andere Affectionen der Schleimhäute, welche bei Athmung von durch Luftheizung erwärmter Luft beobachtet worden sind, durch diese Substanz hervorgerufen wurden; für die Entstehung der

letzteren bleibt wohl nur die Annahme übrig, dass die organischen Gemengtheile des Staubes an den stark erhitzten Wänden der Caloriferen eine ganze oder theilweise Zersetzung zu theerartigen Producten erleiden. Die Anwesenheit von Kohlenoxyd wird vielleicht durch die gleiche Ursache bewirkt oder auch wird das Kochlenoxyd, wegen der Permeabilität des glühenden Eisens für dieses Gas, aus der Feuerungsluft in die erwärmte Luft gelangen. Die Bestimmungen der Kohlensäure und des Wassergehaltes der Luft vor ihrem Eintritte in den Heizungsapparat und nach ihrem Austritte ergaben keine erheblichen Differenzen. (Mittheilungen des Bayr. Gew.-Mus.; D. Ind.-Ztg. 1876. 496.)

Technische Notizen.

Vorschriften zur Anwendung der Salicylsäure im Haushalte, von v. Heyden. I. *Beim rohen Fleische.* Es tritt häufig, besonders in warmer Jahreszeit, der Fall ein, dass im Uebrigen ganz tadelloses Fleisch, zumal solches, welches leicht sich zersetzende Fett- und Blutheile zeigt, wie z. B. Zunge etc., bei genauer Prüfung, und oft erst beim Kochen einen üblen Geruch entwickelt. Derselbe wird in einfachster Weise dadurch aufgehoben, dass man entweder vor dem Kochen die Fleischtheile in laues Wasser legt, welchem auf den Liter etwa $^1/_2$ bis 1 Theelöffel trockner Salicylsäure zugesetzt wurde, oder indem man während des Kochens einige kleine Prisen Salicylsäure in das Wasser schüttet. Will man Fleisch vor einige Tage vor Verderbniss schützen, so empfiehlt es sich, dasselbe entweder 1. in eine Salicylsäurelösung zu legen, welche in der Weise bereitet ist, dass man auf 1 Lit. Wasser etwa $^1/_2$ bis 1 Theelöffel Salicyls. rechnet, oder 2. man reibt das Fleisch mit trockner Salicyls. leicht ein (besonders an den Knochen- oder Fetttheilen). Die Aufbewahrung, sowie die vor der Zubereitung vorzunehmende Reinigung hat wie gewöhnlich zu geschehen. Obwohl das rohe Fleisch durch Behandlung mit Salicylsäure seine rothe Farbe an der äussersten Oberfläche einbüsst, so erleidet es doch in seinem Innern keinerlei Veränderung. Das Fleisch kocht sich übrigens auch in kürzerer Zeit weich. Für Pökelfleisch hat sich ein Zusatz von Salicylsäure zu der Pökellösung sehr bewährt, und hat ein Zusatz von $1^1/_2$ Gramm auf 1 Liter allgemein üblicher Pökellösung sich als genügend gezeigt. — II. *Reine Kuhmilch*, mit $^1/_2$ bis 1 Theelöffel = etwa $^1/_2$ bis 1 Grm. trockner krystallisirter Salicylsäure auf 1 Lit. versetzt (nicht in wässeriger Lösung) kommt bei gewöhnlicher Temperatur etwa 36 Stdn später zum Gerinnen als sonst, und behält ihre Eigenschaft, Sahne abzuscheiden und sich buttern zu lassen, vollkommen. — III *Butter*, mit salicylirtem Wasser (1 Theel. auf 1 Lit Wasser) durchknetet oder unter solchem aufbewahrt, resp. in Tücher eingepackt, welche mit wässeriger Salicylsäurelösung durchtränkt sind, hält sich längere Zeit gut, und bereits ranzig gewordene Butter kann durch sorgfältiges Waschen mit Salicylwasser (2—3 Grm. auf 1 Lit. Wasser) u. Nachspülen mit reinem Wasser verbessert werden. — IV. *Eingemachte Früchte* (Kirschen, Johannisbeeren, Himbeeren, Pflaumen, Aprikosen, Pfirsiche) werden nach constatirten Erfahrungen sehr vortheilhaft folgendermaassen behandelt: Man bringt diese Früchte in ein nicht sehr weithalsiges Einmacheglas mit Zucker schichtweise abwechselnd ohne Wasser, streut obenauf eine Prise krystallisirter Salicylsäure (auf 1 Kilo Inhalt 0,5 Grm.), bindet die Büchse mit Pergamentpapier, das man in wässeriger Salicylsäurelösung eingeweicht hatte, zu, und kocht die Büchse wie gewöhnlich im Dampfe (im Wasserbade). Heidelbeeren (Blaubeeren) werden am besten ohne Zucker gekocht, erkalten gelassen und in enghalsige Flaschen gefüllt, etwas Salicylsäure (kryst.) obenauf gestreut, zugekorkt und verpicht. Auf diese Weise conservirte Früchte haben nun schon während zweier Saisons sich als vortrefflich gezeigt. Von anderer Seite wird noch empfohlen: auf die Oberfläche des Eingemachten in der Büchse ein genau anschliessendes Stück Fliesspapier zu legen, welches man mit einer conc. Lösung von Salicyls. in Rum durchtränkt hat. Für Essiggurken, eingemachte Gurken (in Essig und Zucker) ist das Verfahren ein entsprechendes, indem man die Salicyls. mit dem Essig aufkocht u. erkaltet über die Gurken giesst. Zu Salzgurken (sauren Gurken) wird die Salicyls. in das Wasser während des Kochens (etwa $^1/_2$—1 Theel. pro Lit. Wasser) gethan und im Uebrigen wie gewöhnlich verfahren. Es empfiehlt sich auch, auf die Oberfläche der Gurken im Fasse Salicyls. zu streuen — V. *Zu eingekochten Gemüsen*, Marinaden u. a. Conserven mischt man ebenso kleine Mengen trockner Salicylsäure hinzu, um sie vor Verderben zu schützen. — VI *Räucherungen* mit Salicyls., indem man auf einem heissen Bleche trockne Salicyls. verdampfen lässt, reinigen Luft u. Wände des geschlossenen Raumes in völlig desinficirender Weise. — VII. *Gefässe, Korke* etc., welchen unangenehmer Geruch oder Geschmack anhängt, werden durch Auswaschung mit Salicylsäurelösung vortrefflich gereinigt, worauf ganz besonders aufmerksam gemacht sein möge. Zweckentsprechende Salicylsäurelösungen werden am besten so dargestellt, dass man etwa 2—3 Theel. Salicyls. auf 1 Lit. Wasser nimmt und dieses rasch aufkochen und wieder erkalten lässt. Was sich nach dem Erkalten wieder ausscheiden sollte, ist ein Ueberschuss von reiner Salicyls., welche entweder zu neuem Gebrauche reservirt bleiben, oder gut umgerührt da mit verwendet werden kann, wo man mit dieser Suspension, die also mehr Salicylsäure als die gewöhnliche Lösung enthält, eine grössere Wirkung erzielen will. (Gewerbebl. aus Württemb. 1876. 427; Pol. Notizbl. 31. 322.)

Die Bergwerksproduction Oesterreichs im Jahre 1875.

	Kilogramm	gegen 1874		Werth in Gulden	gegen 1874	
Golderz	110,183	—	42,993	11,591	—	9,288
Silbererz	8,068,798	+	1,435,534	2,404,801	+	310,156
Quecksilbererz	32,797,493	—	144,699	1,013,559	+	197,424
Kupfererz	5,551,342	—	1,209,262	284,805	+	1,419
Eisenerz	704,984,266	—	201,500,388	2,733,690	—	967,724
Bleierz	6,888,475	+	322,556	1,012,894	+	109,045
Nickel- und Kobalterz	112,044	—	44,157	24,662	—	6,706
Zinkerz	14,122,171	—	7,024,456	145,173	+	42,876
Zinnerz	2,020,800	+	384,000	?		?
Wismutherz	5,243	—	17,198	?		?
Antimonerz	421,557	—	94,705	49,941	—	30,161
Arsenikerz	11,201	—	73,928	112	—	618
Uranerz	6,420	+	1,229	47,076	+	13,917
Wolframerz	36,600	—	940	2,196	+	442
Chromerz	nichts	—	47,325	nichts	—	2,788
Schwefelerz	12,543,835	+	760,718	112,779	+	6,633
Braunstein	10,690,238	+	6,266,366	131,253	+	79,458
Alaun und Vitriolschiefer	124,241,692	+	10,206,942	81,846	—	11,398
Asphalt	154,576	—	139,475	1,742	—	2,378
Bergöl	614,151	+	54,091	68,239	+	20,012
Graphit	20,316,655	—	7,375,519	450,587	—	142,175
Braunkohlen	6,851,265,577	+	441,906,620	15,424,495	—	755,922
Steinkohlen	4,549,623,612	+	78,389,301	18,588,216	—	2,294,752

Werth d. Gesammt-Bergwerksproduction 42,845,991 fl. gegen 1874 wenig. 3,438,409 fl. od. 7,4 p. c.

Hüttenproduction im Jahre 1875.

	Kilogramm	gegen 1874		Werth in Gulden	gegen 1874	
Gold	$14_{,5175}$	—	$0_{,675}$	15,345	—	1,032
Silber	$24,848_{,400}$	+	$3,765_{,740}$	2,282,262	+	316,868
Quecksilber	369,729	—	2,406	1,548,462	—	643,413
Kupfer	393,960	+	29,232	378,086	—	29,729
Glätte	2,976,576	+	639,599	681,697	+	145,255
Blei	4,331,361	—	261,012	1,065,042	—	138,150
Frisch- und Gussroheisen	303,459,255	—	28,697,725	17,928,835	—	3,429,137
Nickel	$21,895_{,6}$	—	$14,694_{,6}$	47,230	—	8,923
Zinn	159,905	+	94,361	156,625	+	91,937
Zink	2,940,115	+	122,465	684,721	+	68,381
Wismuth	—	—	1,417	—	—	3,491
Antimon ord.	64,855	—	89,833	23,160	—	31,852
do. regulus	9,184	—	168	5,916	—	122
Arsenik	4,369	—	13,763	1,073	—	2,286
Schwefel	946,625	+	44,280	82,268	—	5,376
Eisenvitriol	1,211,613	—	711,449	37,817	—	37,791
Alaun	1,718,448	—	54,287	139,007	—	12,626
Urangelb	$4,595_{,4}$	+	$675_{,4}$	98,633	+	21,927
Mineralfarbe	8,000	—	1,688	240	—	106

Werth d. Gesammt-Hüttenproduction 25,166,422 fl. gegen 1874 wenig. 3,646,106 fl. oder 12,7 p. c.

(Statist. Jahrb. d. k. k. öst. Ackerbauminist. für 1875; B.- u. Hüttenm.-Z. **35.** 388.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 9. **Chemisches Central-Blatt.** 28. Februar 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Hagenbach, Die *auf dem Wasserstrahle schwebende Kugel.* (Pogg. Ann. **159.** 497.)

H. Buff, Der *Thermomultiplicator* als eine meteorologische Geräthschaft. (Poggend. Ann. **159.** 553.)

H. Aron, Zur *Theorie der Condensatoren.* (Pogg. Ann. **159.** 587.)

H. Herwig, Notiz über die *Temperatur der Elektroden im Inductionsfunken.* (Pogg. Ann. **159.** 565.)

N. Schiller, *Elektromotorische Eigenschaften ungeschlossener elektrischer Ströme.* (Pogg. Ann. **159.** 537.)

W. G. Adams, Ueber *die Wirkung des Lichtes auf Selen.* Vf. theilt eine Reihe von Versuchen mit, welche angestellt wurden um 1. zu ermitteln, ob die Veränderung im elektrischen Widerstande des Selens von strahlender Wärme, von Licht oder chemischer Wirkung herrühre; 2. zu messen den Betrag der Widerstandsveränderung bei Einwirkung des Lichtes aus verschiedener Quelle und durch verschiedene absorbirende Medien; 3. zu bestimmen, ob die Wirkung augenblicklich oder allmälig sei, und womöglich den Gang der Wirkung zu messen. Es ergab sich, dass die Wirkung hauptsächlich, wenn nicht gänzlich, von dem sichtbaren Theile des Spectrums herrührt. Licht aller Arten, besonders das grüngelbe, erzeugt einen instantanen Effect, dem ein mehr oder weniger allmäliger folgt, der noch nach mehreren Minuten zu steigen fortfährt. Diese Thatsachen führen auf folgende Hypothesen: 1. dass das auf das Selen fallende Licht in demselben eine elektromotorische Kraft entwickelt, die dem durchgehenden Batteriestrome entgegenwirkt, ähnlich der Polarisation bei Flüssigkeiten; 2. dass das auf das Selen fallende Licht eine Veränderung in dessen Oberfläche hervorruft, ähnlich der, welche es in der Oberfläche eines phosphorescirenden Körpers bewirkt, und dass in Folge dieser Veränderung der elektrische Strom befähigt wird, leichter auf der Oberfläche des Selens fortzugehen. (Pogg. Ann. **159.** 622)

E. Lommel, Ueber *Fluorescenz.* (Pogg. Ann. **159.** 514.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Schröder, Ueber eine *auffallende Regelmässigkeit in den Volumbeziehungen bestimmter Verbindungsreihen.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1888.)

J. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen:* 22. Ueber *Kobalt und Nickel.* Nickel und Kobalt stehen in dynamischer Beziehung dem Eisen am nächsten, und zwar ist die gegenseitige Stellung dieser Metalle in der Affinitätsreihe folgende: Fe—Co—Ni. Die Affinität zum Sauerstoffe und zum Chlor ist am grössten für Eisen, am kleinsten für Nickel, wie es aus der folgenden Tafel hervorgeht:

R	(R, O, H_2O)	$(R_2, O_3, 8 H_2O)$	(R, Cl_2)
Fe	68280c	191130c	82050c
Co	63400	149300	76480
Ni	60840	120380	74530

Die erste Spalte enthält die Bildungswärme des Oxyduls, die zweite diejenige des Sesquioxydes und die dritte diejenige der wasserfreien Chlorüre. Die Analogie dieser drei Metalle zeigt sich ebenfalls in ihrer Neutralisationswärme und der Wärmetönung bei Auflösen der wasserfreien Chloride in Wasser:

R	(R, SO_3, Aq)	$(R, 2 HCl Aq)$	(RCl_2, Aq)
Fe	24920c	21390c	17900c
Co	24670	21140	18340
Ni	26110	22580	19170

indem diese Werthe sehr nahe gleich gross sind.

Die Verschiedenheit dieser 3 Metalle tritt aber deutlich hervor in der Affinität des Oxyduls zum Sauerstoffe, d. h. in der Wärmetönung, welche der Bildung des Sesquioxydes aus dem Oxydul entspricht; sie ist nämlich

R	$(2 RO, H_2, O, H_2O)$
Fe	54570c
Co	22500
Ni	— 1300

Während die Affinität des Eisenoxyduls zum Sauerstoffe sehr gross ist, ist diejenige des Nickeloxyduls negativ und diejenige des Kobaltoxyduls liegt zwischen beiden. Aus diesen 3 Zahlen lässt sich nun das verschiedene Verhalten der drei Oxydule und der entsprechenden Sesquioxyde ableiten; Es werden einige Fälle näher besprochen werden.

Während das Sesquioxyd des Eisens sich in verdünnter Schwefelsäure ohne Zersetzung löst, tritt beim Sesquioxyd des Kobaltes eine Sauerstoffentwickelung und Bildung des Oxydulsalzes ein, und beim Nickel ist diese Zersetzung stürmischer Art. Damit das Sesquioxyd durch die Säure zersetzt werden kann, muss die doppelte Neutralisationswärme des Oxyduls grösser als die Oxydationswärme des Oxyduls sein. Da die letzte Grösse für Nickel negativ ist, wird die Zersetzung hier sehr intensiv und einer Wärmeentwickelung von 53520c entsprechen. Beim Zersetzen des Kobaltsesquioxydes durch verdünnte Schwefels. würde die Wärmeentwickelung 26840c werden, die Reaction verläuft demnach bedeutend langsamer. Beim Eisensesquioxyd würde aber die Wärmetönung negativ werden, nämlich —4730c, wenn die Zersetzung eine directe wäre; aber das Eisenoxyd hat einen so starken basischen Charakter, dass es sich mit der Säure direct unter einer Wärmeentwickelung von 33750c verbindet, und eine Zersetzung des entstandenen Ferridsulphates zu Ferrosulphat würde demnach in der That eine Wärmeabsorption von 38480c hervorbringen. Ebenso erklärt es sich, dass die sauren Lösungen der Nickel- und Kobaltsulphate nicht an der Luft oxydiren, weil dadurch eine Wärmeabsorption von bezugsweise 26840 und 53520 Einheiten für jedes Atom Sauerstoff eintreten würde, dass aber die Oxydation des Eisensulphates leicht und mit einer Wärmeentwickelung von 38430c Statt findet.

Verschieden ist aber das Verhalten des freien Oxyduls oder der ammoniakalischen Lösungen derselben; die starke Oxydation beim Eisenoxydul ist durch die Zahl 54570c repräsentirt, die schwächere des Kobaltoxyduls durch die Zahl 22500, während das Nickeloxydul unverändert bleibt, indem demselben die negative Grösse —1300c entspricht. Das Verhalten in der alkalischen Lösung ist demnach für Kobalt u. Nickel ein ganz verschiedenes. Eine ältere, jetzt wohl völlig verlassene Methode zur quantitativen Trennung von Nickel u. Kobalt beruht ebenfalls auf der oben nachgewiesenen ungleichen Affinität der beiden Oxydule zum Sauerstoffe, nämlich die Trennung durch Chlor und kohlensauren Baryt. Da die Affinität des Kobaltoxyduls zum Sauerstoffe positiv, diejenige des Nickeloxyduls aber negativ ist, so wird jenes erst oxydirt und präcipitirt, während das Nickeloxydul unverändert in der Lösung zurückbleibt, wenn die Reaction nicht zu lange fortgesetzt wird. Nickel u. Kobalt sind wasserzersetzende Metalle, sie lösen sich in verdünnten Säuren mit Wasserstoffentwickelung. Sie gehören aber zu den schwächsten Metallen dieser Art und stehen in der Reihe zwischen Cadmium und Zinn. Die Wärmeentwickelung bei der Zersetzung der verdünnten Chlorwasserstoffsäure durch diese Metalle beträgt nämlich für jedes entwickelte Molekül Wasserstoff

für Zink	34200c	für Kobalt	16180c
für Eisen	21310	für Nickel	15060
für Cadmium	17610	für Zinn	2500

Die Reaction ist bei den vier letzten Metallen so schwach, dass die verdünnte Wasserstoffs.

kaum eine Zersetzung erleidet; dagegen tritt die Reaction leicht hervor, wenn die Metalle entweder platinirt oder in Berührung mit Platin gebracht werden. Schliesslich stellt Vf. die bezüglich des Kobalts und Nickels gewonnenen Zahlenwerthe zusammen. Sie gelten für Ni und Co = 59 und eine Temperatur von etwa 18°.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(Co,Cl_2)	76430c	Wasserfreies Chlorür
(Co,O,H_2O)	63400	Oxydul- u. Oxydhydrat aus Metall, Sauerstoff u. Wasser gebild.
$(Co_2,O_3,3H_2O)$	149300	
$(Co,O_3,SO_3,7H_2O)$	162970	Krystall. Sulphat.
$(2CoO_2H_2,O,H_2O)$	22500	Oxydat. des Oxyduls zu Oxyd
$(2CO_2O_3H_6,O,H_2O)$	— 700	Fernere Oxydation des Oxyds.
$(CoO_2H_2,2HClAq)$	21140	Neutralisationswärme d. Oxyduls.
(CoO_2H_2,SO_3Aq)	24670	
$(CoCl_2,Aq)$	18340	Lösungswärme des wasserfreien Chlorürs u. des kryst. Sulphats.
$(CoSO_4.7H_2O,Aq)$	— 3570	
(Co,Cl_2,Aq)	94820	Bildung von Chlorür u. Sulphat in wässeriger Lösung
(Co,O,SO_3Aq)	88070	
	—	
(Ni,Cl_2)	74530	Wasserfreies Chlorür.
(Ni,O,H_2O)	60840	Oxydul und Oxyd.
$(Ni_2,O_3,3H_2O)$	120380	
$(Ni,O_2,SO_2,7H_2O)$	162530	Kryst. Sulphat.
$(2NiO_2H_2,O,H_2O)$	— 1300	Oxydation des Oxyduls zu Oxyd.
$(NiO_2H_2,2HClAq)$	22580	Neutralisationswärme.
(NiO_2H_2,SO_3Aq)	26110	
$(NiCl_2,Aq)$	19170	Lösungswärme des wasserfreien Chlorürs u. des kryst. Sulphats.
$(NiSO_4,7H_2O,Aq)$	— 4250	
(Ni,Cl_2,Aq)	93700	Bildung von Chlorür u. Sulphat in wässeriger Lösung.
(Ni,O,SO_3Aq)	86950	

(Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 413.)

H. Landolt, Ueber die *Anwendung des Projectionsapparates in chemischen Vorlesungen.* Vf. beschreibt die Einrichtung eines passenden Apparates für die Erzeugung des Drummond'schen Lichtes und giebt verschiedene Fälle der Anwendung: 1. Zerlegung von Wasser, 2. Absorption von Wasserstoff durch Palladium, 3. zu eudiometrischen Versuchen, 4. Gasabsorptionsversuche, 5. Verflüssigung von Gasen in Faraday'schen Röhren, 6. gefärbte Dämpfe, 7. alle mit Auftreten von Färbungen verbundenen Flüssigkeitsreactionen, 8. zur Projection horizontal liegender Körper: a. Krystallisationen, b. elektrolytische Zersetzungen; 9. zur Projection durchsichtiger Glasphotographien. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1849.)

4. Organische Chemie.

P. Behrend, Ueber *Sulphurylchlorid* und sein Verhalten gegen Alkohole. (J. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 23; C.-Bl. 1876. 770.)

H. Welde, Beiträge zur Kenntniss der *Sulphodicarbonsäuren.* (J. prakt. Chem. [N.F.] **15.** 43; C.-Bl. 1876. 612.)

G. A. Smyth, Entwickelung der theoretischen Ansichten über die *gepaarten Schwefelverbindungen.* (Berlin, Rob. Oppenheim 1876.)

H. Beckurts und **R. Otto,** Zur *Kenntniss der aus Dichlorpropionitril entstehenden Dichlorpropionsäure.* Vf. hat eine Reihe von Salzen dieser Säure, sowie den Methyl-, Aethyl-, Allyl- und Isobutyläther, ferner das Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff untersucht und die Säure endlich in Monochlorakrylsäure, in Essigsäure und Carbacetoxylsäure übergeführt. (Ber Chem. Ges. **9.** 1876.)

E. Erlenmeyer, *Normalvaleriansäure aus Normalcapronsäure.* Man führt 1 Mol.-Gewicht Normalcapronsäure durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom im Wasserbade in α-Bromcapronsäure über, fügt so lange kohlensaures Natron zu, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet, zersetzt mit Schwefelsäure, zieht die α-Hydroxycapronsäure (Normalleucinsäure) mit Aether aus, oxydirt nach Verjagung des Aethers mit Chromsäuregemisch und destillirt. Die im Destillate enthaltene flüchtige Säure zeigt alle Eigenschaften der Normalvaleriansäure, welche Lieben und Rossi angegeben haben. Im Gange befindliche Versuche werden zeigen, ob man von den höheren fetten Säuren in der angegebenen Weise Stufe für Stufe bis zur Essigsäure heruntersteigen kann. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1840)

Th. Merawski, Ueber *die substituirten Crotonsäuren aus den Brenzcitronensäuren.* Vor einiger Zeit hat Vf. in einer Mittheilung über Mesaconsäure (1876. 262. 294) angedeutet, dass die aus dieser Säure durch das Zwischenglied der Mesadibrombrenzweinsäure ent-

stehende Monobromcrotonsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam in Isobuttersäure umgewandelt werde, wie dies ebenso eintritt bei ähnlicher Behandlung der aus Citracons. entstehenden, gleichfalls von Kekulé entdeckten Monobromcrotonsäure. Anschliessend wurde die Vermuthung Kekulé's, dass beide Säuren identisch seien, vom Vf. wiederholt u. seither hat er durch den Vergleich einiger Salze in dieser Beziehung volle Gewissheit erlangt. Ueber die in dieser Richtung angestellten Versuche können nun folgende Mittheilungen gemacht werden.

Die Salze, welche von den aus Citracon- u. Mesaconsäure erhaltenen Monobromcrotonsäuren dargestellt wurden, waren zunächst das Calciumsalz u. das Kupfersalz, mit welchen eine nähere Untersuchung vorgenommen wurde, während andere Salze ihren äusseren Eigenschaften nach verglichen wurden und sich als übereinstimmend erwiesen. Das *Calciumsalz* der Säuren beiderlei Ursprunges ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in heissem weitaus reichlicher als in kaltem und scheidet sich in Form von lockeren krystallinischen Aggregaten, besonders leicht aus durch Eindampfen concentrirten Lösungen, mitunter nadelförmig ab. Das Salz ist luftbeständig und besitzt Krystallwasser, welches erst bei 100° rasch und vollständig entweicht, während sein Entweichen im Vacuum über Schwefelsäure nur sehr langsam erfolgt. (Folgen genauere Angaben über den Wassergehalt.)

Das *Kupfersalz* der Säuren aus beiden Brenzcitronensäuren, wie es durch Zersetzung einer Lösung eines in Wasser löslichen Salzes mit Kupfersulphat gewonnen wird, erscheint als ein hellblauer Niederschlag, der zweckmässig in conc. Lösungen erzeugt wird, weil er in merklichen Mengen sich löst. Beim Trocknen wird das Salz noch bedeutend lichter. Es besitzt die Zusammensetzung eines basischen Salzes. — Das *Cadmiumsalz* krystallisirt bei beiden Säuren aus conc. Lösungen in glänzenden prismatischen Formen und scheint wasserhaltig zu sein. Das bei 100° getrocknete Salz war an den Kanten der Krystalle schwach gelblich und zeigte den Cadmiumgehalt des wasserfreien Salzes. Von der aus Citraconsäure dargestellten *Monobromcrotonsäure* erhielt Vf. ein in Wasser leicht lösliches *Bariumsalz*, welches sich aus conc. Lösung in Prismen abschied, die an der Luft erst nach längerer Zeit Verwitterungsstellen zeigten, aber über Schwefelsäure reichlich Krystallwasser verloren. Leider konnte, weil wegen der geringen Mengen von Monobromcrotonsäure, über welche Vf. noch verfügte, das Salz nicht vollkommen rein zu erhalten war, die genaue Bestimmung des Wassergehaltes nicht mehr ausgeführt werden. Mit aus Citraconsäure dargestellter Monobromcrotonsäure bildete sich durch Zusammenbringen mit Ammoniak ein Ammoniumsalz, welches leicht krystallisirte und über Schwefelsäure im Vacuum fortwährend an Gewicht abnahm, ohne dabei seine Durchsichtigkeit zu verlieren, so dass anzunehmen ist, dass sich das Salz selbst unter diesen Umständen theilweise verflüchtigte, welche Annahme eine Bestätigung findet in dem Umstande, dass das Salz bei Beginn des Verweilens im luftverdünnten Raume ebenso viel an Gewicht verlor während eines Tages, als der Gewichtsverlust pro Tag nach mehreren Wochen betrug. Lösliche Salze der Säuren beiderlei Abstammung gaben mit Eisenchloridlösung hellfleischfarbene Niederschläge.

Aus diesen vergleichenden Beobachtungen scheint die Identität der beiden, aus den zwei verschiedenen aus Citraconsäure und Mesaconsäure entstehenden Dibrombrenzweinsäuren sich bildenden Monobromcrotonsäuren unzweifelhaft hervorzugehen. Dieses Ergebniss war aber von vornherein schon höchst wahrscheinlich, wenn in Betracht gezogen wird, dass die aus Mesaconsäure entstehenden Derivate, welche ähnlichen Ursprung haben, wie solche aus Citraconsäure gebildete, sich bis nun mit letzteren übereinstimmend erwiesen nach Fittig und Prehn's, Gottlieb's u. Vfs. Beobachtungen. Insbesondere möge die erste in dieser Richtung angestellte Beobachtung Gottlieb's in's Gedächtniss zurückgerufen werden, welche zeigte, wie leicht bei Umsetzungen die Mesaconsäure in Citraconsäure zurückverwandelt werden könne. Als er (1851. 359) bemüht war, Anilide der Mesaconsäure darzustellen, so bildete sich immer nur das Citraconanil, dessen Entstehung mit der Zersetzung des mesaconsauren Anilins gleichen Schritt hielt. Derartige Thatsachen sind in neuerer Zeit in grösserer Anzahl aufgefunden worden, das eigentliche Ziel aber, die Constitution der Mesaconsäure zu ermitteln, noch lange nicht erreicht.

Gottlieb's Abhandlung über die aus Citraconsäure entstehende Trichlorbuttersäure enthielt Andeutungen über Versuche, welche begonnen wurden zum Zwecke des Vergleiches der von Gottl. aus Trichlorbuttersäure mit Zink gebildeten Monochlorcrotonsäure und der von Swarts aus Citradichlorpyroweinsäure durch Zersetzen mit Basen erhaltenen Monochlorcrotonsäure. Die Fortsetzung dieser Untersuchung stellte sich Vf. nun auch zur Aufgabe, bereitete grössere Mengen beider Säuren und verband mit dieser Untersuchung ein näheres Studium der Salze der *Monochlorcrotonsäure* Gottlieb's. Die Swarts'sche Säure musste nun dieselben Salze geben, falls sie mit der vorhergehenden identisch ist. Diese Uebereinstimmung fand Vf. nun thatsächlich bestehend, so dass Gottlieb's und Swart's Monochlorcrotonsäure jedenfalls einerlei Substanz vorstellen. Von der durch ihn zuerst isolirten Monochlorcrotonsäure untersuchte Gottl. eingehend das Bariumsalz, sowie das Silber- und Bleisalz und bewies durch diese Untersuchung die Verschiedenheit seiner Säure von den bisher bekannten Monochlorcrotonsäuren. Diesen Salzen kann Vf. nunmehr die folgenden

anschliessen: *Calciumsalz.* Durch Absättigen der Säure mit Marmor erzeugt, erscheint es in seinen äusseren Eigenschaften verschieden, je nachdem es sich aus kalter Lösung durch allmäliges Verdunsten ausscheidet oder aus der heiss concentrirten bis zur Uebersättigung eingedampften Flüssigkeit beim Erkalten auskrystallisirt. Im ersteren Falle bildet es sehr leichte lockere Efflorescenzen, welche den Rand des Krystallisationsgefässes übersteigen, während es im zweiten Falle in deutlichen Nadeln auftritt, welche sich schon während des Eindampfens am Rande der Flüssigkeit mit schönem Seidenglanze absetzen. In der Zusammensetzung besteht aber zwischen diesen beiden Formen kein Unterschied. Das Calciumsalz ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, wird hingegen nach Verlust des Krystallwassers nur ziemlich langsam gelöst. — *Kupfersalz.* Durch Zersetzung des Calciumsalzes mit Kupferchlorid dargestellt, bildet es ein hellblaues Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist und beim Trocknen an der Luft noch bedeutend lichter wird. Die Flüssigkeit, in welcher die Ausfällung vorgenommen wird, riecht auffallend nach Monochlorcrotonsäure und erwies sich das auf obige Art erhaltene Salz als ein basisches, $(C_4H_4ClO_2)_2Cu + Cu(OH)_2$. 0,8755 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,345 Grm. Cu_2S entsprechend 31,46 p. c. Kupfer, während die angegebene Formel 31,71 p. c. Kupfer verlangt. — *Kaliumsalz* wurde gewonnen durch Behandlung von in Weingeist gelöster Monochlorcrotonsäure mit gepulvertem Kaliumcarbonate. Es entstand durch Verdunsten der alkoholischen Lösung eine krümliche undeutlich krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurde. — *Natriumsalz* wird durch allmäliges Verdunsten seiner wässerigen Lösungen in undeutlich krystallinischen Krusten erhalten, welche sich erst bei ganz geringen Mengen von Flüssigkeit ausscheiden, weil das Salz sehr leicht löslich ist in Wasser. Zunächst scheinen diese Krusten krystallwasserhaltig zu sein und einen Theil des Wassers durch Verwitterung zu verlieren, während sie später über Schwefelsäure in das wasserfreie Salz übergehen. In Alkohol ist das Salz bei Weitem schwerer löslich als im Wasser, aber es scheidet sich aus alkoholischen Lösungen in ebenso unansehnlicher Form aus wie aus wässerigen Lösungen, weshalb eine nähere Untersuchung des Salzes nicht vorgenommen wurde. Eine Lösung dieses Salzes gab mit Eisenchlorid einen hellfleischrothen Niederschlag. Die *Aethylverbindung* von Monochlorcrotonsäure wurde als ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, Waschen mit Wasser und Sodalösung u. darauf folgendes Trocknen über Chlorcalcium, die Löslichkeit des Aethers in Wasser ist gering, sein Geruch ein sehr angenehm obstartiger. Der Aether ist unzersetzt destillirbar und siedet zwischen 155—158°.

Mit mehreren Salzen der Gottlieb'schen Monochlorcrotonsäure wurden die Salze der Säure verglichen, welche den Angaben Swarts' entsprechend aus citradichlorpyroweinsaurem Salze durch Kochen hergestellt wurde. Schliesslich wurde eine Partie besonders sorgfältig getrockneter und gereinigter Säure verwendet zur Bestimmung von Schmelzp. und Erstarrungspunkt. Ersterer wurde gefunden bei 59°, während letzterer bei 56° beobachtet wurde. Gottl. fand bei seiner Säure 59°, beziehungsweise 55°. Es bestehen somit auch in dieser Beziehung keine berücksichtigenswerthen Unterschiede, so dass G.'s Säure als identisch betrachtet werden muss mit jener von Swarts.

Interessant ist die aus der Untersuchung der hier angeführten Salze hervorgehende Analogie in der Zusammensetzung zwischen den Salzen der einfach gechlorten und einfach gebromten Crotonsäure. Von der aus Trichlorbuttersäure durch Einwirkung von Alkalien entstehenden *Dichlorcrotonsäure* standen Vf. einige Gramm roher Säure zur Verfügung, die aus den Mutterlaugen des monochlorcitramalsauren Bariums allmälig gesammelt wurden. Es wurde diese rohe Säure durch Sublimation gereinigt und benutzt zum Studium von Salzen, welche G. in den Kreis seiner Untersuchungen noch nicht eingezogen hatte. — *Kaliumsalz*, erhalten durch Einwirkung von Kaliumcarbonat auf die in Wasser vertheilte Säure, krystallisirt aus sehr conc. syrupösen Lösungen in sehr schönen, grossen rhomboëdrischen Krystallen. — *Kupfersalz* ist ein Salz von intensiv grüner Farbe, welches bezüglich der Löslichkeit in Wasser ein eigenthümliches Verhalten zeigt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist es nicht als leichtlöslich zu bezeichnen, bei höherer Temperatur ist es aber weitaus schwerer löslich, so dass, wenn man eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung aufkocht, sich dieselbe trübt und mit dem ausgeschiedenen grünen Salze füllt. — Das *Ammoniumsalz* der Dichlorcrotonsäure ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, über Schwefelsäure bleibt aus einer Lösung desselben eine krystallinische Masse zurück, mit der Vf. nach mehrmonatlichem Verweilen derselben über Schwefelsäure, eine Chlorbestimmung vornahm, welche anzeigte, dass das zurückgebliebene Salz neutral und wasserfrei sei. Eine Lösung desselben gab mit Eisenchlorid einen lichtfleischfarbenen Niederschlag. — Das *Bariumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich, selbst aus sehr conc. Lösungen krystallisirt es nur schwierig. Eine weingeistige Lösung desselben (in Weingeist ist das Salz gleichfalls leicht löslich) scheidet beim allmäligen Verdunsten am Rande der Flüssigkeit sehr feine Kryställchen ab, die aber sehr zerfliesslich zu sein scheinen. (Wien. Sitzungsber. **74.** 39.)

C. Böttinger, Ueber die *Säuren* $C_5H_6O_4$. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1821.)

Aug. Cahours, Ueber die *Sulphine*. (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 13; C.-Bl. 1876. 51.)

E. Erlenmeyer, *Einfache Darstellung von Cyanalkalimetall.* Durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalze mit Natrium in dem der folgenden Gleichung entsprechenden Verhältnisse:

$$C_{12}N_{12}Fe_2K_6 + Na_4 = (CyK)_6 + (CyNa)_4 + Fe_2$$

bekommt man eine vollkommen farblose leichtflüssige Schmelze, welche man fast vollständig von dem ausgeschiedenen metallischen Eisen abgiessen kann. Das erkaltete Product ist schneeweiss und enthält im Mittel 40 p. c. Cyan in der Form von Cyanalkalimetall. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1840.)

J. H. van't Hoff, Die Ladenburg'sche *Benzolformel.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1881.)

Aug. Laubenheimer, Ueber *Orthodinitroverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1826.)

E. Reichardt, Die *aromatische Reihe.* (Arch. Pharm. [3] **10.** 1.)

C. O. Cech und **P. Schwebel**, Ueber eine *eigenthümliche Bildung von Isocyanphenyl.* Wenn man freie Dichloressigsäure und Anilin zusammenbringt, so erstarrt das Gemisch unter starker Erwärmung zu einer festen Masse, die in, Alkohol gelöst und mehrmals daraus umkrystallisirt, einen in feinen, schwach gelblich gefärbten, glänzenden, bei 125° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper liefert. Dadurch, dass derselbe mit conc. Natronlauge in der Kälte freies Anilin in Tropfen ausschied, wurde er als ein Anilinsalz erkannt und durch die Analyse als solches festgestellt. Eigenthümlicherweise verhält sich jedoch das dichloressigsaure Anilin mit verdünnter Natronlauge behandelt anders, als zu erwarten wäre, denn selbst nach längerem Stehen scheiden sich keine Tropfen von Anilin aus; kocht man jedoch die Flüssigkeit, so bildet sich Isocyanphenyl. Eine Bildung desselben aus dem dichloressigsauren Anilin konnte nur bei gleichzeitigem Auftreten von Ameisen- und Salzs. erklärt werden nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ COOH.C_6H_7N \end{array} = CN.C_6H_5 + CH_2O_2 + 2HCl.$$

Nachdem das Isocyanphenyl durch Kochen von der Flüssigkeit getrennt wurde, wird dieselbe schwach mit Salpetersäure angesäuert und überschüssiges Silbernitrat hinzugesetzt. Es bildet sich ein Niederschlag von Chlorsilber, welcher abfiltrirt u. worauf dann das neutralisirte Filtrat gekocht wird. Hierbei tritt die charakteristische Reaction der Ameisens. ein, d. h. es wird metallisches Silber in Form eines freien pulverigen Niederschlages ausgeschieden. Es wurde untersucht, ob die Bildung von Isocyanphenyl und Ameisensäure in quantitativen Verhältnissen vor sich gehe. Das durch die Zersetzung der Ameisensäure ausgeschiedene Silber wurde als Chlorsilber bestimmt, ergab jedoch stets Resultate, welche der Theorie nicht entsprachen. Weitere Beobachtungen ergaben endlich, dass beim Ueberdestilliren des Isocyanphenyls kleine Mengen freien Anilins in das Destillat übergingen. Daraus ergiebt sich: „dass man mit verdünnter Natronlauge nur einen geringen Theil des Anilins aus dem dichloressigsauren Anilin auszuscheiden vermag, während der grösste Theil unzersetzt bleibt und erst beim Kochen in Isocyanphenyl, Ameisensäure und Salzsäure zerfällt. (Wien. Anz. 1877. 16.)

H. Limpricht: 1. *Behandlung der Silbersalze der Sulphobenzolsäure und ihrer Derivate mit Brom.* In seiner Inauguraldissertation (S. 39), von welcher wir früher (1875, 569) einen ausführlichen Auszug gebracht haben, theilt Nölting mit, dass es ihm gelungen sei, durch Behandlung des sulphobenzolsauren Silbers mit Brom die Metabromsulphobenzolsäure mit Leichtigkeit darzustellen. Da Vf. mit einer Untersuchung von Bromsulphobenzolsäuren beschäftigt ist und von Nölting der Gegenstand nicht weiter verfolgt wird, so hat er diese Reaction auf verschiedene Derivate der Sulphobenzolsäure ausdehnen lassen. 1. *Sulphobenzolsaures Silber mit Brom.* Auf diese Weise wurde Metabromsulphobenzolsäure leicht in grösserer Menge gewonnen. — 2. *Metabromsulphobenzolsaures Silber mit Brom.* Hierbei wurde Paradibromsulphobenzolsäure (1. 3. 6) und die Säure 1. 3. 4 erhalten. — *Parabromsulphobenzolsaures Silber mit Brom* (bearbeitet von **Geslich**) giebt Dibromsulphobenzolsäure 1. 3. 4; das Silbersalz dieser Säure nochmals mit Brom behandelt giebt Tribromsulphobenzolsäure. — 4. *Orthobromsulphobenzolsaures Silber mit Brom*, bearbeitet von **Baulmann**. Hierbei entstehen zwei Dibromsulphobenzolsäuren, zu deren Trennung ihre Chloriire angewendet werden müssen. — 5. *Metanitrosulphobenzolsaures Silber mit Brom*, bearbeitet von **Reincke**. Diese Säure blieb unverändert und liess sich auf keine Weise in Bromnitrosulphobenzolsäure umwandeln. — 6. *Paramidosulphobenzolsaures Silber mit Brom*, bearbeitet von **Reincke**. Hierbei entsteht neben Bromsilber Tribromanilin und ausserdem konnten von gut charakterisirten Verbindungen nach der Neutralisation mit kohlensaurem Barium nur schwefels. Barium und Brombarium nachgewiesen werden. — 7. *Orthoamidosulphobenzolsaures Silber mit Brom.* Es entsteht Bromsilber und Tribromanilin und das Filtrat hiervon liefert nach der Neutralisation mit kohlensaurem Barium ein Salz, welches jedenfalls bromsulphobenzolsaures Barium ist. — 8. *Metamidosulphobenzolsaures Silber mit Brom.* Hierbei entsteht Dibrommetamidosulphobenzolsäure und noch

eine andere Säure, welche ebenfalls die Zusammensetzung einer zweifach gebromten Amidosulphobenzolsäure besitzt. Ausserdem fanden sich auch dreifach und vierfach gebromte Säuren.

II. Die *Nitrometabromsulphobenzolsäure*, welche von Berndsen (1875. 325) entdeckt worden, wurde von **Alfr. Thomas** eingehender untersucht. Sie wurde durch Erhitzen der Metabromsulphobenzolsäure mit conc. Salpetersäure dargestellt und blieb beim Verdunsten der Lösung in gelben, zu Büscheln vereinigten zerfliesslichen Nadeln zurück. Wie diese Untersuchung ergeben hat, ist ihre Structur 1. 3. 6. Vf. hat eine grosse Reihe Salze davon dargestellt. — *Amidobromsulphobenzolsäure* (1. 3. 6) wird aus der Nitrosäure durch Reduction mit Schwefelammonium oder leichter mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Sie verwandelt sich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in *Orthoamidosulphobenzolsäure*. — *Nitroamidosulphobenzolsäure* (1. 3. 6) entsteht in geringer Menge beim Erhitzen der Nitrobromsulphobenzolsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 130°. (Ber. Chem. Ges. **9** 1858.)

K. Stuckenberg, Ueber *Paranitroorthosulphiphenol*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 55.)

A. Ladenburg, Zur *Constitution des Oxythymochinons*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 49.)

H. E. Armstrong, Ueber *Thymochinon*. Verf. theilt einige Beobachtungen mit, welche in Beziehung stehen zu dem, was Liebermann in seiner vor Kurzem citirten Abhandlung (S. 99) gegen Ladenburg's Ansicht über die Constitution des Benzols geltend gemacht hat, und welche zeigen, dass letztere Ansicht incorrect ist. Auch bemerkt er, dass die von Liebermann a. a. O. für das Oximidonaphtol etc. gegebene Formel schon durch ihn (Vf.) und C. E. Groves in einer Note in der neuen Ausgabe von Miller's Organischer Chemie aufgestellt worden ist, welches Werk sich gegenwärtig unter der Presse befindet. Er bewies dies in der chemischen Gesellschaft zu London, wo diese Mittheilung gemacht wurde, durch Vorlegung des betreffenden Probebogens. (Chem. N. **34.** 281.)

Alfr. Raab, Ueber einige *Derivate des Cuminaldehyds*: Dicuminylharnstoff, cuminylsulphocarbaminsaures Cuminylamin, Dicuminylsulphoharnstoff, Cuminylsenföl, Hydrocuminoin (verhält sich zum Cuminaldehyd wie das Hydrobenzoin zum Benzaldehyd, Cuminoin. (Ber. Chem. Ges. **10.** 52.)

Ferd. Tiemann u. **H. Herzfeld,** Ueber *Abkömmlinge des Paroxybenzaldehyds*: Anisaldehyd (Methylparoxybenzaldehyd), Acetylparoxybenzaldehyd, Acetylparacumarsäure, Bildung von Zimmtsäure. (Ber. Chem. Ges. **10.** 63.)

C. Seuberlich, *Einwirkung der Schwefelsäure auf ein Gemenge von Gallus- u. Benzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 38.)

E. Fischer, Ueber *aromatische Hydrazinverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1840.)

S. M. Jörgensen, Ueber den sogenannten *Herapathit und ähnliche Acidperjodide*. Fortsetzung von S. 39.

3tes Cinchoninperjodidsulphat, $2C_{20}H_{24}N_2O,8H_2O_4,2HJ,J_6$;

g) *Cinchonidinverbindungen*:

1tes Cinchonidinperjodidsulphat, $12C_{20}H_{24}N_2O,98H_2O_4,8HJ,J_{24},8H_2O$,
2tes Cinchonidinperjodidsulphat, $4C_{20}H_{24}N_2O,28H_2O_4,3HJ,J_6,4H_2O$,
3tes Cinchonidinperjodidsulphat, $8C_{20}H_{24}N_2O,58H_2O_4,6HJ,J_{12},6H_2O$,
4tes Cinchonidinperjodidsulphat, $2C_{20}H_{24}N_2O,58H_2O_4,HJ,J_4,H_2O$;

h) *Perjodidsulphate monovalenter Basen*:

Anilinperjodidsulphat, $6C_6H_7N,38H_2O_4,HJ,J_4$,
Toluidinperjodidsulphat, $6C_7H_9N,38H_2O_4,HJ,J_4$.

(Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 369.)

C. Liebermann und **O. Burg,** Ueber das *Brasilin*: Beziehung desselben zum Hämatoxylin, Eigenschaften u. Zusammensetzung, Tetracetbrasilin, $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_6$, Brasilinblei, $C_{16}H_{12}PbO_5 + H_2O$, Brasileïn und Derivate desselben. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1883.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Voit und **L. Feder,** Ueber die *Ausscheidung des Salmiaks im Harne*. Man giebt gewöhnlich an, dass der aus dem Darme aufgenommene Salmiak unverändert im Harne wieder zum Vorschein komme. Neuerdings ist indess auch eine synthetische Umwandlung für das Ammoniak des Salmiaks im Thierkörper angegeben worden; dasselbe soll sich in letzterem in Harnstoff umwandeln und zwar so, dass der grösste Theil des Stickstoffs desselben sich als Harnstoff im Harne findet. Es ist dies zuerst von Knierim (Zeitschr. f. Biol. **10.** 265) mitgetheilt und dann von E. Salkowski (Med. C.-Bl. 1875. 915) bestätigt worden. Feder hat nun auf Veranlassung und unter Leitung Voit's nach dieser Richtung neue Versuche an einem Hunde ausgeführt. Diese haben ergeben, dass die Harnstoffmenge durch den Salmiak nahezu um das Doppelte zunimmt; hierin befinden sich die Verff. in völliger Uebereinstimmung mit den Angaben von Knierim und Salkowski. Aber die mit Platin-

chlorid ausgeführte Ammoniakbestimmung im Harne ergab in Folge der Salmiakfütterung während mehrerer Tage eine ansehnliche Vermehrung des Ammoniaks und zwar um 2,4 Grm., während sich aus der Chlorausscheidung 2,7 Grm. berechneten; bei den Versuchen von Knierem findet sich dagegen im Harne ein grosser Ueberschuss von Chlor gegenüber dem Ammoniak. Wenn demnach das im resorbirten Salmiak gegebene Ammoniak nahezu vollständig im Harne wieder erscheint, so ist es unmöglich, dass in vorliegendem Falle die Vermehrung des Harnstoffs von der Ueberführung des Ammoniaks des Salmiaks in Harnstoff herrührt. Es fragt sich nun, woher die grössere Quantität Harnstoff rührt. Aus Versuchen von Vorr ist bekannt, dass durch Gaben von Chlornatrium die Harnstoffmenge vermehrt wird und zwar durch Steigerung von Eiweisszersetzung. Es ist von vornherein höchst wahrscheinlich, dass der Salmiak die gleiche Wirkung hat. Als Feder seinem Hunde soviel Chlornatrium gab, dass die Chlorausscheidung im Harne so gross war wie bei Verabreichung des Salmiaks, stieg die Harnstoffmenge um ebensoviel als im letzteren Falle. Hiernach steht für den vorliegenden Fall fest, dass das Ammoniak des Salmiaks unverändert den Körper durch den Harn wieder verlässt. (Sitzungsb. d. bayer. Ak. 1876; N. Rep. Pharm. **25.** 727.)

E. Wildt, Tschaplowitz und **Hornberger**, Ueber die *Verwendbarkeit animalischer Proteïnsubstanzen als Futtermittel für Herbivoren.* Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, dass das Fleischmehl vom Schafe in demselben Maasse, das Blutmehl in wenig geringerem Grade verdaut wird, als vom Schweine; es können demnach, falls sich von Seiten der Herbivoren keine zu grossen Schwierigkeiten in der Aufnahme der besprochenen Futtermittel geltend machen, dieselben auch für die pflanzenfressenden Nutzthiere zur Erhöhung des Proteïngehaltes der Futtermischungen benutzt werden. Im vorliegenden Falle wurden, zur genaueren Bestimmung der Verdaulichkeitsgrösse der animalischen Proteïnsubstanzen, diese nur in Verbindung mit Stroh verabreicht; in der Praxis wird es sich natürlich empfehlen, dieselben mit anderen, schmackhafteren Futtermitteln zusammen zu verabreichen; so dürfte eine Beifütterung von Rüben oder Kartoffeln sehr zweckmässig sein. Auch liesse sich den Thieren die Aufnahme der animalischen Proteïnsubstanzen vielleicht dadurch angenehmer machen, dass man aus Stroh, animalischen Proteïnsubstanzen und Rüben oder Kartoffeln zusammengesetzte Futtermischungen einsäuert; es könnte durch den Einsäuerungsprocess der den Thieren widerstrebende Geruch sich verlieren oder durch die gebildete Säure verdeckt werden. (Landw. Vers.-St. **20.** 21.)

M. Stumpf, Untersuchungen über die *Wirkung der Folia Jaborandi.* (N. Rep. Pharm. **25.** 703.)

K. Heintz, Ueber die *Wirkung des Narceïnum muriaticum* bei subcutaner Anwendung. (N. Rep. Pharm. **25.** 669.)

A. Poehl, Ein Fall von *Cholesteringehalt im Harne.* Vf. hatte Gelegenheit, den Harn eines Epileptikers zu untersuchen, der in Folge allzu starken Gebrauches von Bromkalium gelähmt war. Der Patient hatte ohne ärztliche Verordnung Bromkalium in einer steigenden Menge bis cà. 23,0 Grm. täglich gebraucht. Der Bromgehalt des Harns erwies sich als sehr gering, doch schied sich aus der ätherischen Lösung, welche man durch Ausschütteln des Harns gewonnen hatte, nach Verflüchtigung des Aethers ein fester Körper aus, welchen Vf. mit völliger Sicherheit als Cholesterin erkannte. Im Uebrigen hatte der Harn folgende Eigenschaften: Der Farbstoffgehalt überstieg nicht die Norm; das spec. Gew. schwankte zwischen 1,024 und 1,028. Der Säuregrad war erhöht, die Harnstoffmenge (21—24 p. c.) eine normale. Der Chlorgehalt (11—14 p. c.) und die Phosphorsäure (4—6 p. c.) waren vermehrt. Das Sediment des Harns enthielt ausser Schleim und Epithel nichts Aussergewöhnliches. Von den abnormen Bestandtheilen war nur das Cholesterin vertreten, neben einer geringen Quantität Gallensäure, die sich durch die Pettenkofer'sche Reaction mittels Zucker und Schwefelsäure erkennen liess. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **15.** 737.)

J. Le Roy Weber, Ueber den *Atropingehalt der Belladonnaextracte.* (Arch. Pharm. [3] **10.** 91.)

J. M. Maisch, Ueber die behauptete Gegenwart von *Tannin in Rad. Gentianae.* Patsch hat mitgetheilt, dass er in dieser Wurzel Tannin aufgefunden habe, was mit zahlreichen anderen Untersuchungen in Widerspruch steht. Vf. weist die Unrichtigkeit dieser Angabe nach. (Amer. J. of Pharm. [4] **6.** 117; Arch. Pharm. [3] **10.** 89.)

E. L. Patsch verwahrt sich gegen diese Angabe und bemerkt, dass er seine Untersuchungen noch nicht für beendigt ansieht, sondern fortzusetzen gedenkt. (Amer. Journ. of Pharm. [4] **6.** 188; Arch. Pharm. [3] **10.** 91.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Laspeyres, Chemische Untersuchungen von *Nickelerzen*: *Polydymit*, ein neues Nickelerz; *Saynit*, kein Mineral, sondern ein Mineralgemenge. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 397.)

E. Plauchud, Untersuchungen über die *Bildung natürlicher Schwefelwässer*. (C. r. **83**. 235.)

Huppert, Neue *Analyse des Biliner Sauerbrunnens*. Von den Biliner Quellen waren bis in die letzten Jahre zwei in Gebrauch, die Josefsquelle und die Carolinenquelle. Bei der Abdämmung von Wildwässern wurde neuerlich noch eine Quelle aufgefunden und gefasst. Vf. hat letztere und die Josefsquelle mit folgenden Resultaten analysirt, wobei zur Vergleichung eine ältere Analyse von Redtenbacher aus dem J. 1845 stammend mit aufgeführt ist:

	Huppert		Redtenbacher
	Josefsquelle	Neue Quelle	Josefsquelle
K_2SO_4	2,3496	2,5418	1,283
Na_2SO_4	7,2762	7,0767	8,269
NaCl	3,8135	3,7191	3,823
Na_2CO_3	33,3085	32,6576	30,085
$CaCO_3$	4,1295	4,2825	4,024
$MgCO_3$	1,7191	1,8954	1,431
Li_2CO_3	0,1133	0,1253	0,188
$FeCO_3$ (Oxydul)	0,0284	0,0259	0,094
$MnCO_3$ „	0,0305	0,0105	—
Jod	Spur	Spur	—
Al_2O_3, P_2O_5	0,0057	0,0056	0,084
SiO_2	0,4340	0,4357	0,317
Summe der festen Bestandtheile	53,2088	52,7761	49,598
Halbgebundene CO_2	16,7303	16,5087	15,092
Freie CO_2	14,2697	15,3316	17,247
Summe d. Bestandtheile	84,2083	84,6164	81,937
Gesammte CO_2	47,5565	48,3480	47,431

Aus dieser Zustammenstellung ergiebt sich, dass das Wasser der neuen Quelle dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das der Josefsquelle. Vergleicht man diese 3 Analysen untereinander, so könnte es den Anschein gewinnen, als ob das Biliner Wasser jetzt reicher an festen Theilen, und zwar reicher an kohlensauren Salzen sei als vor 30 Jahren. Den Grund dieser Erscheinung könnte man in einer Veränderung des Wassers selbst suchen, wenn dagegen nicht spräche, dass alle anderen Bestandtheile, darunter auch die Kohlensäure, in der ursprünglichen Menge vorhanden sind. Man würde also über die Ursache der Zunahme der Carbonate eine andere Vermuthung hegen müssen; es wäre dabei zu denken an die Neufassung der Quellen, wenn diese etwa den Abfluss des Wassers erschwert hätte. Nach einer von Struve aufgestellten u. durch Versuche gestützten Hypothese entsteht das Biliner Wasser durch Auslaugen von Phonolith durch kohlensaures Wasser; würde nun der Abfluss des Wassers erschwert, die Berührung des kohlensauren Wassers mit dem Gestein also verlängert, so wäre eine reichlichere Aufnahme von kohlensauren Salzen denkbar, die, theoretisch, so weit gehen könnte, bis alle im Wasser in ungebundenem Zustande enthaltene (freie) Kohlensäure zur Bildung von Dicarbonaten verbraucht worden wäre. Wie weit eine solche Vermuthung begründet wäre, müsste sich aus den Abweichungen der neuen Analysen von älteren ergeben; allein schon die nächstliegende, die Redtenbacher's, zeigt in den einzelnen Zahlen so bedeutende Abweichungen vom Mittel (Redtenbacher fand z. B. in 10000 Thln. Wasser 3,689, 4,121, 4,261 CaO; 1,278 u. 1,583 $MgCo_3$; 0,2454 und 0,3883 SiO_2), dass diese selbst zu weiteren Speculationen ungeeignet ist.

Wie das Biliner Wasser aber seit der ersten Analyse desselben im Ganzen unverändert geblieben ist, hat schon Redtenbacher durch die Zusammenstellung der Mengen einige der wichtigsten Bestandtheile gezeigt. Verf. fügt diesen Zahlen die von ihm gefundenen hinzu [a) Josefsquelle, b) Neue Quelle].

Es sind gefunden worden von:

		Feste Bestandtheile	SO_3	NaCl	Na_2CO_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Ges. CO_2
Reuss 1808		51,210	5,480	3,890	33,53	3,470	1,73	
Steinmann 1827		51,040	5,183	3,811	31,18	3,076	2,57	
Struve 1830		49,711	5,552	3,755	29,60	3,991	1,56	
Redtenbacher 1845		49,598	5,235	3,823	30,09	4,024	1,43	47,431
Huppert 1875	a.	53,209	5,288	3,814	33,31	4,129	1,72	47,557
	b.	52,776	5,206	3,719	32,66	4,283	1,90	48,348

(Prag. med. Wochenschr. 1876. Nr. 31; vom Vf. mitgetheilt.)

7. Analytische Chemie.

F. Frerichs, Ueber eine neue *Methode, Kohlenstoffverbindungen zu analysiren.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 26.)

E. Erlenmeyer, Ueber die *Extraction der sog. löslichen Phosphorsäure aus den Superphosphaten.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1839.)

A. Christomanos, Zur *Analyse des Chromeisensteines.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 10.)

A. Béchamp, *Auffindung des Fuchsins* und anderer Farbstoffe im Weine. (C. r. **84.** 131.)

G. Kraemer und **M. Grodzki**, Ueber *Bestimmungsmethoden von Methylalkohol* zu Farbzwecken. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1928.)

Ferd. Jicinsky, Der *Werth der Zuckerrübenanalyse*, nebst Anleitung zu einer *rationellen chemisch-technischen Betriebscontrole der Zuckerfabrication.* (Leipzig, Baumgärtner's Buchhandl. 1877.)

J. B. Bros, *Bestimmung des reinen Anthracens im Rohanthracen.* Verf. beschreibt die unter dem Namen von Meister, Lucius und Brüning vor Kurzem (1876. 810) veröffentlichte Methode nochmals fast mit denselben Worten und fügt eine Abbildung des dazu nöthigen Apparates hinzu. Dieser besteht in einem Glaskolben von 500 C.-C. Inhalt, geschlossen mit einem Kautschukpfropfen, in welchen ein Rückflusskühler von entsprechender Länge eingepasst ist. Letzterer ist oben durch einen zweiten Kautschukpfropfen verschlossen, in dessen Durchbohrung das Rohr eines mit Hahn versehenen Trichters steckt. In diesen wird die aus chromsaurem Kali, Eisessig und Wasser bestehende Oxydationsmischung gebracht, während in den Kolben das zu prüfende Anthracen kommt. (Chem. N. **34.** 279.)

8. Technische Chemie.

H. Schliephake, Ueber *Schlackenwolle* und deren Herstellung. (Pol. J. **223.** 70.)

Ferd. Jicinsky, Discussion der Frage: Ist der *Kohlenstoff oder die Porosität die Ursache der Entfärbungskraft der Knochenkohle?* Verf. stellt mit Berücksichtigung früherer Untersuchungen über diesen Gegenstand die bis jetzt als richtig erscheinenden Ansichten über die Vorgänge der Filtration und der Wiederbelebung der Knochenkohle folgendermaassen zusammen. In der Filtration werden die organ. Substanzen der Säfte (darunter hauptsächlich Farbstoffe), ferner die mineralischen Salze direct durch Flächenattraction absorbirt. Der Kalk wird zum grössten Theile als Kalkhydrat und zum Theil auch als kohlensaurer Kalk den Säften entzogen. Bei dem Absüssprocesse tritt, bis zu einer gewissen Grenze, bezüglich der Salze das Umgekehrte ein. Diese werden von den Absüsswässern wieder aus der Kohle herausgezogen. Die Wiederbelebungsmanipulation geht dahin, das absorbirte Kalkhydrat und den Ueberschuss des kohlens. Kalkes mittels Säure zu beseitigen, die absorbirten organischen Nichtzucker aber durch Gährung zu zerstören. Der Zucker unterliegt in Gemeinschaft mit dem organischen Nichtzucker zunächst der milchsauren und dann der buttersauren Gährung, wobei die hochcomplicirten organischen Stoffe in einfachere zerfallen. Durch die Einwirkung der Fettsäuren entstehen aus einem Theile des Kalkes fettsaure Kalksalze. Die Glühmanipulation endlich stellt die gestörte Porosität wieder her, indem sie den Rest der organischen Substanzen verglüht, wobei der fettsaure Kalk in kohlensauren Kalk umgewandelt wird. Dadurch erklärt sich die Zunahme an kohlensaurem Kalk in der alten Knochenkohle. Eine Reduction der organischen Nichtzucker bis zu reinem Kohlenstoffe herab kann kaum vorkommen. Es ist also überflüssig befürchten zu wollen, dass durch die Glühoperation eine neue Quantität Kohlenstoff in den Poren der Kohle gebildet werde, dass dieser Kohlenstoff die Poren verstopfe und dass man für dessen Beseitigung in der folgenden Wiederbelebung zu sorgen habe. Selbst dann, wenn wir die Kohle aus der Filtration direct in den Glühofen übertragen möchten, würde ohne Zweifel sehr wenig neuer Kohlenstoff entstehen. Sollte das Gegentheil das Richtige sein, so müsste uns die Erfahrung eine Zunahme und nicht die Abnahme des Kohlenstoffes in der alten Kohle bestätigen. So gewiss es nun ist, dass bei der Zerstörung der organisch. Nichtzucker die Gährmanipulation die wichtigere Rolle spielt und weit mehr leistet als der Glühofen, so gewiss ist auch, dass man trotz dieses Verhältnisses die Glühmanipulation wird niemals entbehren können. (Ztschr. f. Zuckerind. **1.** 2. Hft.; vom Vf. mitgetheilt.)

Ferd. Jicinsky, Ueber die *unbestimmbaren Verluste der Zuckerfabrication.* (Org. f. öst. Zuckerind. 1873. 384.)

Thausing, *Schimmelpilze in den Bierbrauereien.* (Pol. J. **223.** 81.)

G. Jüdell, Ueber die Methoden zur *Conservirung des Fleisches.* Kurze Zusammenstellung aller seit dem J. 1783 vorgeschlagenen Methoden in chronologischer Ordnung. (Pol. Journ. **223.** 78.)

Ueber das Absorptionsspektrum des übermangansauren Kalis und seine Benutzung bei chemisch-analytischen Arbeiten,

von

Ernst Brücke.

Es ist bekannt, dass sehr verdünnte Lösungen von übermangansaurem Kali nicht wie concentrirtere ein breites Absorptionsband zeigen, welches das ganze Grün und einen Theil des Blau wegnimmt, sondern fünf getrennte Streifen, von denen der erste unweit *D*, der letzte bei *F* zu suchen ist, und der mittlere zwischen *E* und *b* liegt. Die drei mittleren Streifen sind bedeutend dunkler als der erste u. der letzte.

Diese Streifen zeigen sich bei zunehmender Verdünnung sehr haltbar und die letzten Reste derselben, namentlich den zweiten und dritten Streifen u. den Zwischenraum, der sie trennt, nimmt man fast so lange wahr, als man an der Flüssigkeit noch eine röthliche Färbung unterscheidet. Man kann hieraus in einzelnen Fällen Nutzen ziehen. Wenn man mit übermangansaurem Kali in farblosen Flüssigkeiten titrirt, wird man sich freilich lediglich durch die rothe Farbe des Reagens leiten lassen; beim Arbeiten mit farbigen Flüssigkeiten aber kann das Spectroskop noch Auskunft geben, wo das blosse Auge uns nicht mehr hinreichend sicher leitet.

Grosse Spektroskope mit mehreren in ein u. demselben Sinne wirkenden Prismen, die das Spektrum zu grosser Länge auseinander zerren, sind für unseren Zweck nicht günstig; die Streifen sind in solchem Spektrum breit, aber blass, und verschwinden bei zunehmender Verdünnung früher als in kürzeren Spectren. Ich bediene mich eines kleinen Handspektroskopes à vision directe von Steinheil in München. In Ermangelung eines solchen kann man sich mit einem gewöhnlichen Glasprisma mit einer brechenden Kante von etwa 60° in folgender Weise helfen. Man giesst die zu untersuchende Flüssigkeit in ein Glas mit ebenen Wänden, stellt dasselbe gegen das Licht und befestigt unmittelbar an der dem Beobachter zugewendeten Wand des Glases ein schwarzes Papier, in das man einen schmalen geraden Schlitz geschnitten hat. Diesen betrachtet man durch das Prisma aus der Entfernung des deutlichen Sehens. Besser ist es freilich, sich eines geeigneten Spektroskopes zu bedienen, schon deshalb, weil man dann während der Beobachtung durch Erweitern und Verengern des Spaltes das Licht reguliren kann.

Ich will jetzt an einigen Beispielen zeigen, wie die Beobachtung der erwähnten Streifen nützen kann.

Eisen. Es soll in einer Lösung eines Eisenoxydsalzes eine verhältnissmässig geringe Beimischung von Eisenoxydulsalz quantitativ bestimmt werden.

Hier darf man begreiflicher Weise nicht zu stark verdünnen, weil dann durch Multiplication der Fehler zu sehr vergrössert werden würde. In der gelben Flüssigkeit bringt ein kleiner Rest von übermangansaurem Kali nur eine unbedeutende Farbenveränderung hervor, die nicht hinreicht, um die Flüssigkeit von einer reinen, aber etwas concentrirteren Lösung sicher zu unterscheiden. Die Beobachtung mittels des Spektroskopes zeigt aber die charakteristischen Absorptionsstreifen, die durch Zusatz einer Eisenoxydullösung wieder zum Verschwinden gebracht werden können, womit man zugleich, wenn diese Lösung titrirt ist und in gemessener Menge zugesetzt wird, den Ueberschuss zurückmisst.

Ich brauche nicht zu erwähnen, dass hier der Rothblinde mit derselben Sicherheit titrirt wie der Normalsichtige.

Auch kann die Lösung für die optische Untersuchung niemals zu concentrirt u. niemals zu verdünnt sein, da man immer die Dicke der Schicht reguliren kann, durch welche man hindurchsieht. Man könnte ein für alle Male keilförmige Gefässe anwenden, um sich während der Beobachtung die passende Dicke der Schicht aussuchen zu können.

Jod. Eine von Hempel angegebene Methode, gebundenes Jod mittels übermangansauren Kalis zu bestimmen, beschreibt und kritisirt Mohr (Lehrb. der Titrirmethode, 4. Aufl. 246) folgendermaassen: „Wenn man zu einer mit Schwefelsäure in geringem Ueberschusse versetzten Lösung von übermangansaurem Kali ein lösliches Jodmetall bringt, so schlägt sich in ein bis zwei Minuten ein Oxyd des Mangans nieder und alles Jod ist, wenn Uebermangansäure im Ueberschusse vorhanden war, in Jodsäure verwandelt. Hat man aber einen grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure angewendet, so scheidet sich kein niederes Oxyd aus und die Flüssigkeit bleibt vollkommen durchsichtig aber roth gefärbt. Eben dasselbe findet Statt, wenn man zur Lösung des Jodmetalles viel verdünnte Säure und dann allmälig die Lösung von Uebermangansäure hinzusetzt, so dass die letztere vorwaltet, was man leicht an der bleibend rothen Farbe und daran erkennt, dass die Flüssigkeit nicht mehr nach Jod riecht. Die Zersetzung ist folgende:

$$J + Mn_2O_7 + 2SO_3 = JO_5 + 2(MnO,SO_3);$$

bei Jodwasserstoff:

$$5HJ + 6(Mn_2O_7) + 12SO_3 = 5JO_5 + 5HO + 12(MnO,SO_3).$$

Man hätte also nur den Ueberschuss von Uebermangansäure zu bestimmen um zu erfahren, wie viel davon zersetzt war."

„Bei den von mir mit dieser Methode angestellten Versuchen" (fährt Mohr fort) „erhielt ich keine günstigen Ergebnisse. Die Versuche von Hempel sind mit so kleinen Mengen Substanz angestellt, dass, wenn die Versuche mit grösseren nicht gelängen, die Brauchbarkeit der Methode schon sehr beschränkt wäre. Bei Quantitäten von 0,2 Grm. Jodkalium entstand selbst bei viel freier Schwefels. ein brauner Niederschlag, welcher jedes Erkennen verhinderte, und da das Chamäleon in starker Verdünnung von selbst in kurzer Zeit verschwindet, so blieb man über die vollständige Zersetzung ungewiss. Auch wollte die trübe Flüssigkeit sich durch Kleesäure nicht vollständig aufhellen und klären."

„W. Reinige (Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chem. 9. 39) schlägt vor, diese Bestimmung ohne Zusatz von Säure in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit zu machen. Es bleibt dann nothwendig der ganze Niederschlag von Manganoxyd ungelöst, und die Erscheinung ist noch trüber."

„Gebundenes Jod lässt sich so leicht durch Eisenchlorid austreiben und dann direct messen, dass beide Methoden daneben keine Anwendung finden können.

Wenn man zu einer mit Schwefelsäure gut angesäuerten Lösung von Jodkalium übermangansaures Kali in kleinen Portionen hinzufügt, so entsteht Anfangs kein Niederschlag, die Flüssigkeit färbt sich von Jod, das im Reste des Jodkaliums gelöst bleibt, und von unseren charakteristischen Spectralstreifen ist nie etwas zu sehen, weil die Zersetzung des Reagens ganz plötzlich erfolgt, nicht weil die Jodfärbung ein absolutes Hinderniss für das Erkennen wäre, denn diese absorbirt nur das Violet und Blau und den diesem zunächst liegenden Theil des Grün.

Nachdem man weiter von dem Reagens hinzugefügt hat, entsteht, wenn die Jodkaliumlösung nicht sehr verdünnt war, ein Niederschlag. Er besteht aus Jod, das sich ausschied, weil nicht mehr genug Jodkalium zu seiner Lösung vorhanden war, und kann durch Zusatz von viel Wasser wieder aufgelöst werden. Setzt man nun weiter vom Reagens hinzu, so zeigt die Flüssigkeit bald eine auffällige Veränderung. Während sonst die Farbe des zugesetzten Reagens sofort verschwand, bleibt die Flüssigkeit jetzt eine Weile deutlich geröthet, so dass man vermuthen muss, die Reaction gehe langsamer von Statten. Die spektroskopische Untersuchung bestätigt dies, sie lässt in der ersten Minute nach Zusatz des Reagens die Absorptionsstreifen, soweit sie nicht durch die Jodabsorption verdeckt sind, deutlich erkennen. Später im Verlaufe der Arbeit verlangsamt sich die Reaction noch mehr, und man kann durch Verdünnen der Flüssigkeit alle 5 Absorptionsstreifen zur Anschauung bringen.

Es scheint, dass dieser auffallende Wechsel den Zeitpunkt bezeichnet; wo alles Jod frei gemacht ist, und von dem an der übertragbare Sauerstoff des Reagens dazu verwendet wird; Jod zu Jodsäure zu oxydiren.

Wenn dieser Wechsel eben eingetreten ist, und man eine etwas grössere Menge des Reagens zugesetzt hat, ist die Farbe sehr tief und feurig, und wenn man dann das Spektrum untersucht, so sieht man nur das rothe Ende bis wenig über *D* hinaus. Da das übermangansaure Kali nur in sehr grosser Verdünnung seine fünf Streifen zeigt, sonst aber ein breites Absorptionsband, welches das ganze Grün und einen Theil des Blau wegnimmt, und da das Jod an und für sich schon alles Violet und Blau und einen Theil des Grün absorbirt, so hat die combinirte Wirkung beider den ganzen Rest des Spektrums ausgelöscht.

Später erscheint die Farbe nicht mehr so feurig, es tritt in der ganzen Flüssigkeit eine sehr feine, aber mit weiterem Zusatze des Reagens immer mehr und mehr zunehmende Trübung ein. Wenn man jetzt Proben aus der Flüssigkeit heraushebt, so findet man, dass sie weder durch viel Wasser noch durch weiteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, wohl aber durch Oxalsäure vollständig geklärt werden.

Wenn man das übermangansaure Kali von Zeit zu Zeit in kleinen Portionen u. immer erst, wenn die Absorptionsstreifen vollständig verschwunden sind, hinzusetzt, so bemerkt man, dass die Flüssigkeit immer mehr verblasst, ihre gelbe Jodfarbe verliert und die Reaction sich immer mehr verlangsamt. Selbst wenn nur so wenig Reagens zugesetzt ist, als nothwendig, um die Streifen gut und deutlich zu erkennen, lassen sie sich noch zwei bis drei Minuten lang wahrnehmen. Endlich hat sich die Flüssigkeit vollständig entfärbt u. kann mit einem Ueberschusse des Reagens stundenlang stehen, ohne dass derselbe verschwindet.

Wenn man eine reine wässerige Jodlösung ebenso behandelt, sind die Erscheinungen dieselben; es fehlen nur die der ersten Hälfte der Reaction, welche dem Freiwerden des Jods in der Flüssigkeit angehörten. Auch hier tritt eine Trübung ein, nicht gleich zu Anfang, aber im Verlaufe der Operation.

Ueberblickt man diesen Verlauf, so ist das erste Hinderniss die eintretende Trübung. Mit Oxalsäure darf man nicht klären, weil sie selbst das Reagens zersetzt. Allerdings kann man trotz der Trübung das Spektrum beobachten, wenn man hinreichend verdünnt, oder besser, die Schicht, durch welche man hindurch sieht, hinreichend verkürzt; aber man darf sich nicht darüber täuschen, dass man hiermit auch die Grösse des Ueberschusses an Reagens, der der Beobachtung möglicherweise entgehen kann, vergrössert.

Das zweite Hinderniss für den gewöhnlichen Gang des Titrirens ist die im Verlaufe der Arbeit eintretende Verlangsamung der Reaction. Man ist durch dieselbe wieder auf den ursprünglichen Vorschlag von Hempel zurückgewiesen, das Reagens im Ueberschusse zuzusetzen und den Ueberschuss nach beendigter Reaction zurück zu messen. Man wird dabei, wie mir scheint, am besten folgendermaassen verfahren: Man setzt der Jodkaliumlösung vom Reagens hinzu, bis sich Jod ausscheidet, das sich nicht mehr durch blosses Schütteln oder Umrühren wieder auflöst; man löst es durch Wasserzusatz auf, setzt wieder vom Reagens hinzu und fährt so fort, bis der früher erwähnte Wechsel eintritt, dann setzt man Reagens im Ueberschusse zu und liest die ganze Menge desselben ab, welche man verbraucht hat. Die Flüssigkeit bedeckt man und setzt sie an einen kühlen und dunklen Ort, um die Senkung der sich schwer absetzenden Trübung zu befördern. Nach ein oder zwei Stunden hebt man von der sich bildenden klaren Schicht eine gemessene Quantität ab und titrirt sie. Aus dem Titer der Probe und dem Gesammtvolumen der Flüssigkeit berechnet man den Ueberschuss, den man an übermangansaurem Kali hinzugesetzt hat. Die Probe braucht nicht einmal ganz klar zu sein. In der nunmehr lediglich von übermangansaurem Kali gefärbten Flüssigkeit täuscht man sich auch bei einer mässigen

Trübung nicht über die Endreaction. Vielleicht wird es durch einige Uebung u. mit Benutzung des Spektroskopes gelingen den Wendepunkt, bei dem die Zersetzung des Jodkaliums aufhört und die Oxydation des Jods beginnt, jedes Mal scharf zu bestimmen. Sollte sich hierin hinreichende Genauigkeit erzielen lassen, so würde nicht nur die Bestimmung des gebundenen Jodes sehr vereinfacht sein, sondern man würde auch in einer Jodkaliumlösung durch eine einzige Operation die Menge des freien und des gebundenen Jods bestimmen können, oder, vielleicht richtiger, die ganze Menge des Jods und die Menge des bindenden Aequivalentes.* Man würde bis zum Wendepunkte titriren, dann ablesen, wie viel übermangansaures Kali man verbraucht hat, und weiter arbeiten in der früher beschriebenen Weise, um die ganze Menge des Jods zu bestimmen.

Kobalt. Die Anwesenheit von CoO-Verbindungen in mit übermangansaurem Kali zu titrirenden Flüssigkeiten galt bisher für ein Hinderniss, weil die Lösungen dieser Verbindungen in ähnlicher Weise roth sind wie sehr verdünnte Chamäleonlösungen. Dieses Hinderniss besteht nicht mehr, wenn man das Spektrum untersucht. Die Kobaltoxydulsalze, die ich untersucht habe, zeigten in ihrer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung eine Absorption im Blau und Grün, welche dem Erkennen der fünf Streifen nicht gerade förderlich war, dasselbe aber auch keineswegs ganz verhinderte. In concentrirten Kobaltlösungen erkennt man allerdings nur den ersten neben *D* und ausserhalb der Absorptionszone des Kobaltoxyduls liegenden Streifen. Der Gehalt an übermangansaurem Kali muss dann etwas grösser sein, um erkannt zu werden, weil dieser Streifen schwächer ist, als die mittleren. In verdünnten Kobaltlösungen aber lassen sich alle fünf Streifen auf das Schönste darstellen. Bei der viel stärkeren und schärfer begrenzten Absorption des übermangansauren Kalis lassen sich noch immer sehr kleine Mengen desselben neben verhältnissmässig grossen Mengen von Kobaltoxydul durch das Spektroskop entdecken. Ich habe dies am Acetat und am Nitrat beobachtet. Mit letzterem habe ich noch folgenden Versuch angestellt. Ich bereitete davon eine lichtrothe Lösung, einen Theil derselben verdünnte ich mit Wasser und fügte ihm dann so viel von einer verdünnten Chamäleonlösung hinzu, dass die neue Flüssigkeit wieder ebenso tief gefärbt war, wie der Rest der alten. Sie unterschied sich von dieser für das blosse Auge nur dadurch, dass ihre Farbe um ein sehr Geringes mehr ins Violet zog; für die spektroskopische Untersuchung aber war der Unterschied sehr auffallend, indem alle fünf Absorptionsstreifen deutlich zu sehen waren.

Kobaltoxydul zersetzt an und für sich in mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen das übermangansaure Kali bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht, oder doch, wenn es ja der Fall sein sollte, so langsam, dass es für praktische Zwecke nicht in Betracht kommt.

Ich habe in einer verdünnten Lösung von Kobaltnitrat einen kleinen Zusatz von übermangansaurem Kali Tage lang durch das Spektroskop erkennen können. Man kann eine mit Schwefelsäure angesäuerte und mit übermangansaurem Kali versetzte Lösung von Kobaltnitrat sogar bis zum Sieden erhitzen, ohne dass die Absorption der einen oder der anderen Substanz aus dem Spektrum verschwindet. Dagegen hat C. Winkler bekanntlich zur Bestimmung des Kobalts eine Methode angegeben, die auf der Oxydation von Kobaltchlorür durch übermangansaures Kali unter gleichzei-

* Ich sage dies mit Rücksicht auf eine mögliche stöchiometrische Verbindung in der Jodkalium-Jod-Lösung, für deren Annahme nicht nur allgemeine Gründe sprechen, sondern auch die auffallende Farbenveränderung, die in einer reinen wässerigen Jodlösung dadurch hervorgebracht wird, dass man Jodkalium in ihr auflöst, eine Veränderung, die z. B. schwefelsaures Natron, salpeters. Natron und salpetersaures Kali nicht hervorbringen. Chlornatrium bringt sie hervor; es bedarf aber davon einer viel grösseren Menge.

tiger Anwesenheit von Quecksilberoxyd beruht. (Journ. für praktische Chemie **88**. 486; FRESENIUS' Zeitschr. für analyt. Chemie **3**. 266; MOHR, Lehrb. d. Titrirmeth. 4. Aufl. 248.) (Wien. Sitzungsber. **74**; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Gelatiniren des dialysirten Eisens, Liquor Ferri peroxychlorati, von OLTMANNS. Nach Vf., welcher seit Jahren die Darstellung des dialysirten Eisens im Grossen betreibt, kommt das Gelatiniren dieser Eisenlösung nur dann vor, wenn die Dialyse oder die Lösung des Ferriterhydrats in der Ferrichloridflüssigkeit noch über den Punkt fortgesetzt wird, an welchem die Eisenlösung aufhört mit Silbernitrat eine Reaction zu geben. In diesem Falle erfolgt eine Uebersättigung mit Ferrioxyd, welches unter geringfügigen Umständen, z. B. durch geringe Temperaturveränderung, veranlasst werde, auszuscheiden und in Suspension verbleibend die Flüssigkeit gelatinirend mache. Hiernach wäre die Bd. I. 1045 der pharm. Praxis von HAGER gegebene Vorschrift dahin zu verbessern, dass der Passus „bis eine mit Eisenoxydhydrat im Maximum gesättigte Lösung gewonnen wird" zu streichen und dafür zu setzen wäre: bis einige Tropfen der Flüssigkeit mit Wasser verdünnt durch Silbernitrat nicht mehr getrübt werden. Eine gelatinirte dialysirte Eisenlösung lässt sich leicht in den normalen Zustand zurückführen, wenn man sie mit Ferrichloridlösung versetzt und schüttelt. Dieser Zusatz darf natürlich nur so gross sein, dass die Chlorreaction nicht zur Wahrnehmung gelangt. Vf. fand ferner, dass eine mit Ferrioxyd übersättigte Lösung des dialysirten Eisens überhaupt sehr leicht zur Zersetzung neigt, dass schon einige Tropfen auf die Zunge gebracht sofort eine Zersetzung erfahren. (Pharm. Centralh. 17. 345.)

Ueber Verdaulichkeit und Nährkraft des Fleischmehles, von E. WOLFF. Auf der Versuchsstation Hohenheim sind von dem Vf. in Gemeinschaft mit FUNKE und DITTMANN in den Jahren 1873/74 und 1874/75 Fütterungsversuche ausgeführt worden, in welchen man an Schweine neben gedämpften Kartoffeln verschiedene Mengen von amerikanischem Fleischmehle verabreichte. In der ersten Versuchsreihe konnte die Verdaulichkeit des Fleischmehles in 7 Einzelversuchen ermittelt werden; das Eiweiss desselben wurde durchschnittlich zu 96,6 p. c. (Schwankungen 91 bis 99 p. c.), das Fett zu 87,3 p. c. (Schwankungen 82—91 p. c.) verdaut. Das Fleischmehl hat sich also, wie zu erwarten war, als ein sehr leicht verdauliches, intensiv nährendes Futtermittel erwiesen. Das Mengenverhältniss, in welchem Fleischmehl und Kartoffeln verfüttert wurden, hatte keinen irgendwie wesentlichen Einfluss auf die Gestaltung der Verdauungs-Coëfficienten. Dagegen erleidet die Verdauung des Fleischmehl-Eiweisses eine merkliche Depression, wenn das Beifutter zum Theil aus reinem Stärkemehle besteht, wie im Jahre 1874/75 beobachtet wurde. In 6 Einzelversuchen, in welchen man neben einer constant bleibenden Menge von Kartoffeln das Fleischmehl u. Stärkemehl in dem Verhältnisse von 1:2,5—2,8 verabreichte, wurden von dem Fleischmehl-Eiweiss durchschnittlich nur 86,6 p. c. (Schwankungen 82—91) verdaut, während im Mittel von 2 Versuchen, ähnlich wie im vorhergehenden Jahre, 95,6 p. c. zur Verdauung gelangten, wenn man das Fleischmehl neben Kartoffeln, aber ohne Beigabe von Stärkemehl, den Thieren darbot.

Im Jahre 1873/74 wurden in zwei verschiedenen Perioden vergleichende Versuche angestellt, theils mit ausschliesslicher Kartoffelfütterung, theils unter Beigabe von Fleischmehl. Es liess sich aus den Resultaten berechnen, dass im jüngeren Alter der Thiere (Lebendgewicht durchschnittlich pro Kopf 35,5 Kilo) 1 Kilo Zunahme des Lebendgewichtes schon mit 13 Kilo Kartoffeln, dagegen mit 1,80 Kilo Fleischmehl bewirkt wurde, dass also 7,2 Kilo Kartoffeln in der Nährwirkung gleich 1 Kilo Fleischmehl sich verhielten. In einem vorgerückteren Stadium des Alters und der Mästung (Lebendgewicht 70 Kilo) producirten erst 34,6 Kilo Kartoffeln 1 Kilo Gewichtszunahme und dieselbe Wirkung äusserten 1,21 Kilo Fleischmehl; es waren also 28,6 Kilo Kartoffeln gleichbedeutend mit 1 Kilo Fleischmehl, d. h. die Nährwirkung des letzteren war gegenüber derjenigen der Kartoffeln anscheinend eine 4 Mal grössere als in der früheren Versuchsperiode. Es ist daraus zu entnehmen, dass die Nährwirkung eines Futtermittels sehr verschieden ist, je nach den äusseren Verhältnissen, unter welchen es verabreicht wird, und dass es leicht zu falschen Anschauungen u. zu Missverständnissen führt, wenn man, wie es häufig geschieht, die Nährwirkung und auch den Geldwerth des Fleischmehles nach den Resultaten vereinzelter Versuche einem bestimmten Gewichte von Kartoffeln oder von Gersteschrot, Erbsenschrot etc. gleich setzt.

Dass auf den grösseren oder geringeren Erfolg auch das Mengenverhältniss, in welchem das Fleischmehl verfüttert wird, einen bedeutenden Einfluss ausübt, ergiebt sich sehr deutlich aus einem anderen Abschnitte derselben Versuchsreihe, indem man 42 Tage lang pro Kopf und Tag theils (a) $^1/_4$, theils (b) $^1/_2$ Kilo Fleischmehl neben einer entsprechenden Menge von Kartoffeln verfütterte. Hierbei wurden 100 Kilo Lebendgewicht der Thiere producirt mit:

	(a) 1451 Kilo Kartoffeln und			44,0 Kilo Fleischmehl,		
	(b) 1168 „	„	„	104,5 „	„	
Differenz	288 Kilo Kartoffeln		=	60,5 Kilo Fleischmehl,		
Trockensubstanz	56,3 „	„	„	52,6 „	„	

Ueber eine gewisse Grenze hinaus hat also die Kartoffel-Trockensubstanz fast dieselbe Wirkung geäussert, wie die Fleischmehl-Trockensubstanz. Nur bis zu einer bestimmten Verengung des Nährstoffverhältnisses im Gesammtfutter kann man von einer Beigabe von Fleischmehl einen besonders günstigen Erfolg erwarten, wenn man nämlich nur so viel verabreicht, als nöthig ist, um z. B. den Kartoffeln, auch im Gersteschrote, Maisschrote und ähnlichen ziemlich stickstoffarmen Futtermitteln das Nährstoffverhältniss als ein mittleres, für die Mästung der Schweine geeignetes, etwa = 1:4—5 zu gestalten

Die Versuche des Jahres 1874/75 wurden hauptsächlich angestellt, um zu ermitteln, ob das thierische Eiweiss des Fleischmehles gegenüber dem vegetabilischen Eiweiss für die Bildung und Ansammlung von Fleisch und Fett im Thierkörper vielleicht eine specifisch günstige Wirkung äussert. Zu diesem Zwecke erhielten die Thiere während der ganzen Dauer des Versuches eine constant bleibende mässige Menge von gedämpften Kartoffeln und ausserdem einerseits Erbsenschrot nebst ein wenig Leinöl und andererseits Fleischmehl unter Beigabe von reinem Stärkemehle. Es sollten dabei die Mengen der verdaulichen Bestandtheile des Gesammtfutters immer übereinstimmen, was freilich nicht ganz erreicht wurde. Den Erfolg dieser Fütterungsweise ersieht man aus den folgenden Zahlen:

Art des Futters: I. Erbsenschrot. II. Fleisch-Stärkemehl:

	Dauer des Versuches	Pro Tag und Kopf: Org. Subst. im Futter	Pro Tag und Kopf: Gewichtszunahme	Nährstoffverhältniss	Zur Production von 100 Kilo Lebendgew.: Org. Subst. im Futter	Verdautes: Eiweiss	Verdautes: Fett	Verdautes: Kohlehydr.
	Tage	Kilo	Kilo		Kilo	Kilo	Kilo	Kilo
I.	112	1,631	0,480	1:5,62	348	50,7	3,5	276
II.	182	1,685	0,496	1:6,04	360	48,2	2,5	285

In 70 Tagen, gegen Ende des Versuches, erhielt die eine Abtheilung der Thiere neben einer gleichen Menge Kartoffeln ein grösseres Quantum von Fleischmehl, aber ohne Beigabe von Stärkemehl. Hierbei ergab sich:

I.	70	1,888	0,443	1:4,54	435	75,0	2,9	333
II.	70	1,657	0,408	1:1,58	410	156,3	15,8	207

Aus dem Hauptabschnitte des Versuches ersieht man, dass das Erbsen-Eiweiss fast dieselbe Wirkung geäussert hat, wie das Fleischmehl-Eiweiss; in dem letzten Versuchsabschnitte aber haben die grösseren Mengen von Eiweiss und Fett im Fleischmehle kaum einen günstigeren Erfolg gehabt als gleiche Quantitäten von Kohlehydraten im Erbsenschrote; die weitere Verengung des Nährstoffverhältnisses über 1:4,5 hinaus ist also für den Nähreffect des Gesammtfutters ohne alle Bedeutung gewesen. (Tagebl. d. 49. Naturf.-Versamml. 1876; Beilage S. 163.)

Technische Notizen.

Bleierze in Laurion, von X. Landerer. Die in Laurion gebildete metallurgische Gesellschaft Perikles hat statt der gehofften Bleiglanze nur Weissbleierze mit 6—8 p. c. Blei gefunden und jetzt die Bergwerke für $4^1/_2$ Millionen Francs an eine französische Gesellschaft verkauft, welche mehr Glück zur Auffindung von silberhaltigem Bleiglanz zu haben hofft. (B.- und Hüttenm.-Ztg. 35. 407.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 10. Chemisches 7. März 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. Röntgen, Ueber das *Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation bei Kautschuk.* (Pogg. Ann. **159.** 601.)

F. Kolácek, Ueber *die beim Evacuiren eines gegebenen Raumes zu leistende Arbeit.* (Pogg. Ann. **159.** 643.)

A. Schuster, *Radiometrische Notiz.* (Pogg. Ann. **159.** 651.)

Berthold, Daniel Bernoulli's *Gastheorie*, eine historische Notiz. (Poggend. Ann. **159.** 659.)

W. Holtz, Ueber *elektrische Figuren in festen Isolatoren.* (Pogg. Ann. **159.** 638.)

E. Elsaesser, Ueber eine *Elektrolyse mit Wasserstoffentwickelung an beiden Polen.* Vf. hat beobachtet, dass, wenn man Magnesium in sehr verdünnter Schwefelsäure mit Platin in Berührung bringt oder auch Magnesium mit dem positiven und Platin mit dem negativen Pole einer galvanischen Batterie verbindet, an beiden Metallen sich Wasserstoff entwickelt und zwar immer am positiven Pole halb so viel als am negativen. Er hat diese Erscheinung genauer studirt und namentlich die Quantitäten der entwickelten Gase mit dem Gewichte des gelösten Metalles verglichen. Schon Wöhler und Buff haben 1857 eine ganz ähnliche Erscheinung am Aluminium beobachtet, als sie durch Kochsalzlösung einen galvanischen Strom leiteten, dessen Anode aus Aluminium bestand. Auch hier trat an beiden Polen Wasserstoff auf. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1818.)

W. G. Adams, Ueber die *Wirkung des Lichtes auf Tellur und Selen.* (Poggend. Ann. **159.** 629.)

A. Cornu, Studien über *Diffraction, geometrische Methode zur Discussion der Diffractionsprobleme.* (Pogg. Ann. **159.** 632.)

J. Waterhouse, Ueber den *Einfluss des Eosins auf die photographische Wirkung des Sonnenspektrums auf das Silberbromid und Silberbromjodid.* (Pogg. Ann. **159.** 616.)

R. Muencke, *Gebläselampen mit erwärmter Luft.* Diese Lampen sind eine Verbesserung der von Th. Fletcher in Warrington gelieferten „Hot blast blowpipes". Unter dem horizontalen Ausströmungsrohre der Gebläselampe ist ein Flachbrenner angebracht, welcher zum Erhitzen dieser Stelle dient. Ebendaselbst tritt das Luftzuführungsrohr aus dem Brennerrohre heraus, ist mehrmals spiralig um dasselbe gewickelt und tritt kurz vor der Brenneröffnung wieder hinein, wo es dann die Ausströmungsspitze bildet, durch welche die erhitzte Luft in den Flammenkegel geblasen wird. Diese Lampen werden von Warmbrunn, Quilitz und Co. in Berlin, C. Rosenthalerstr. 40 geliefert. (Pol. J. **222.** 565.)

3. Anorganische Chemie.

Berthelot, *Verbindet sich Ozon direct mit dem freien Stickstoffe der Luft bei Gegenwart von Alkalien zu salpetriger oder Salpetersäure?* Nach Versuchen von Schönbein aus dem J.

1849 soll dies der Fall sein. Vf. hat in Anbetracht der Wichtigkeit dieses Gegenstandes eine neue Versuchsreihe ausgeführt und ist zu dem Resultate gekommen, dass sich zwar, wie Schönbein richtig angiebt, bei der langsamen Oxydation des Phosphors in Berührung mit Luft direct salpetrige Säure bildet, dass dagegen Ozon auf freien Stickstoff keinen Einfluss übt. (C. r. **84.** 61.)

E. Berglund, Notiz über *Amidosulphonsäure (Amidoschwefelsäure).* Diese Säure gewann Vf. aus den Imidosulphonaten, über welche er vor Kurzem (1876. 276) berichtet hat, in reinem Zustande. Die Imidosulphonate werden nämlich beim Kochen nach der Gleichung:

$$R'_2.O_2.(SO_2)_2NH + 2H_2O = R_2.O_2.SO_2 + H_4N.O.SO_2.O.H$$

zersetzt, besonders beim Vorhandensein freier Säure. Man könnte allerdings im Voraus annehmen, dass das angegebene Zerfallen eigentlich in zwei Stadien vor sich ginge:

$$R'_2.O_2.(SO_2)_2NH + H_2O = R'.O.SO_3NH_2 + R'.O.SO_2.O.H;$$
$$R'.O.SO_3NH_2 + H_2O = R'.O.SO_2.O.H_4N,$$

und es ist dies auch wirklich der Fall, obschon man die Anwesenheit der Amidosäure nicht ganz direct darthun kann u. es auch durchaus keine scharfe Grenze zwischen den genannten Reactionen giebt. Es kommt somit eben darauf an, die Amidosulphonsäure von der Schwefelsäure und der Imidosulphonsäure zu trennen, was durch blosses Krystallisiren nicht zu erlangen ist; es geschieht dies am besten mittels Barytwassers, welches die Imidosäure in Form basischen Salzes niederschlägt. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1896.)

I. Remsen, Zur Kenntniss des *Phosphoroxychlorides.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1872; C.-Bl. 1876. 532.)

S. Lupton, Ueber die *niedrigeren Oxyde des Kaliums.* (Journ. Chem. Soc. 1876. **2.** [**30.**] 565.)

A. Ditte, *Einwirkung des schwefelsauren Kalkes auf die alkalischen Sulphate.* Vf. gewann auf diese Weise Doppelsalze von der Formel:

$$3SO_3,2CaO,KO,3HO \text{ od. } 2(SO_3,CaO)(SO_3,KO)3HO$$
$$2SO_3,CaO,KO,HO \text{ oder } (SO_3,CaO)(SO_3,KO)HO$$
$$3SO_3,2CaO,RbO,3HO \text{ od. } 2(SO_3,CaO)(SO_3,RbO)3HO$$
$$2SO_3,CaO,NH_4O,HO \text{ od. } (SO_3,CaO)(SO_3NH_4O)HO.$$

(C. r. **84.** 86.)

W. Stein, Zur *Ultramarinfrage.* Vf. beweist durch Versuche gegenüber der Behauptung von Dollfuss und Goppelsröder, dass das Verhalten des Ultramarins der Voraussetzung entspricht, dass sein in metallischer Verbindung befindlicher Schwefel ganz oder zum grössten Theile an Aluminium gebunden ist. Die Versuche beweisen ferner, dass die Farbe des Ultramarins in ursächlichem Zusammenhange mit dem Gehalte an Schwefelaluminium steht; denn die Farbe verschwindet, wenn das Schwefelaluminium zerstört wird. (J. prakt. Chem. [N. F.] **14.** 387.)

A. Wernicke, Ueber eine *Analogie des Chromoxydes mit den Oxyden der Ceritmetalle.* (Pogg. Ann. **159.** 572.)

Al. Gorgeu, Ueber die *Sättigungscapacität der manganigen Säure* MnO_2. (C. r. **84.** 177.)

Mascazzini und **Parodi**, *Ueberziehen von Platin mit Zink.* Es ist den Vff. gelungen, auf elektrischem Wege Zink in compactem Zustande auf Platin niederzuschlagen und sie verwenden dieses Verhalten, analog dem Luckow'schen Verfahren, zur *quantitativen Bestimmung des Zinks in Zinkerzen.* Sie beabsichtigen, ihr Verfahren auch auf andere Metalle anzuwenden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 84.)

E. Glatzel, Ueber die bei der *Lösung des Titanmetalles in Säuren entstehende Oxydationsstufe* und einige *neue Verbindungen des Titans*: Titansesquichlorür, $Ti_2Cl_6 + 8H_2O$, Sulphat des Titansesquioxydes, $Ti_2S_3O_{12} + 8H_2O$, Sulphat des Titandioxydes, $TiS_2O_8 + 3H_2O$, schwefelsaures Titandioxyd-Kali, $TiS_2O_8 + K_2SO_4 + 3H_2O$, Fluortitan. Die Resultate dieser Untersuchung fasst Vf. folgendermaassen zusammen: 1. Beim Auflösen von metallischem Titan in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bilden sich Sesquioxydverbindungen; Fluorwasserstoffsäure löst das Titan sofort zu Titanfluorid; 2. das Verhalten der Auflösung der Titaneisensteine ist analog dem Verhalten des schwefelsauren Titansesquioxydes, was für die H. Rose'sche Ansicht spricht, dass die Titaneisen, wenigstens der Mehrzahl nach, isomorphe Mischungen von Ti_2O_3 und Fe_2O_3 sind; 3. das Titan steht in den Dioxydverbindungen zwischen Zinn und Silicium, gehört in den Sesquioxydverbindungen jedoch zur Gruppe des Eisens, Mangans, des Aluminiums und Chroms und nähert sich von diesen besonders dem Eisen. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1829.)

4. Organische Chemie.

F. Akestorides, Ueber einige *Producte der Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Leuchtgas.* Vf. leitete Leuchtgas in gut abgekühlte, rothe rauchende

Salpetersäure, bis sich eine rothe Schicht abschied und Krystalle abzusetzen begannen. Beim Erwärmen der schweren Flüssigkeitsschicht entwich Untersalpetersäure in Strömen, während gleichzeitig die Menge der Krystalle sich vermehrte. Durch Zusatz von Wasser zur Schicht, welche zweifelsohne einen leicht zu Oxalsäure oxydirbaren Körper enthält, wurde eine gelbe, nicht näher untersuchte Nitroverbindung abgeschieden. Die Krystalle erwiesen sich als Oxalsäure. Die leichtere, stark nach Nitrobenzol riechende Flüssigkeitsschicht besteht wesentlich aus zwei Nitroverbindungen, jedenfalls Nitrobenzol und Nitrotoluol; ausserdem wurde eine kleine Menge einer gegen 300° siedenden, wahrscheinlich vom Naphtalin abzuleitenden Nitroverbindung erhalten. Die Oxalsäure ist, wie directe Versuche dargethan haben, aus den Homologen des Benzols, dem Toluol und Xylol, jedenfalls auch aus dem Aethylen entstanden. (J. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 62.)

G. Kraemer und **M. Grodzki**, Studien über den *rohen Holzgeist.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1920.)

E Mulder, Ueber *β-Amidopropionsäure* und *β-Guanidopropionsäure.* Erstere wird dargestellt, indem man Glycerin in Glycerinsäure, diese in β-Jodpropionsäure und letztere in β-Amidopropionsäure umwandelt. Die Untersuchung zeigt, dass letztere sich zur β-Jodpropionsäure und zur Hydracylsäure analog verhält, und dass es mit beinahe bestimmter Gewissheit nur eine Verbindung von der Formel $NH_2—CH_2—CH_2—CO—OH$, nämlich β-Amidopropionsäure, abgeleitet von β-Jodpropionsäure giebt. Ebenso wird auch nur eine β-Guanidopropionsäure bestehen, welche Vf. bei einer früheren Untersuchung (1875. 759) erhielt. Dieser kommt die Structurformel $NH_2.C<\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}.CH_2.CH_2.CO.OH$ zu. Versuche von dieser Säure aus zu einer geschlossenen Kette zu gelangen, schlugen fehl. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1902.)

Ad. Claus und **Hassenkamp,** *Ueberführung von Ricinusölsäure in Stearinsäure.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1916.)

H. Klinger, Ueber *Thialdehyde*: Thiacetaldehyde u. Thiobenzaldehyde. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1893.)

Ad. Claus und **Lindhorst,** *Rhodanwasserstoffsaures Melanin.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1915.)

B. Aronheim, Ueber die *Einwirkung von Zinnchlorid auf Benzol.* Als Vf. die gemischten Dämpfe von Zinntetrachlorid und Benzol durch ein glühendes Rohr leitete, bildete sich unter Reduction des Zinnchlorides zu Zinnchlorür unter starker Chlorwasserstoffentwickelung eine reichliche Menge *Diphenyl* nach der Gleichung:

$$SnCl_4 + 2C_6H_6 = SnCl_2 + (C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Vergl. W. Smith C.-Bl. 1876. 406. 709. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1898.)

H. Schwanert, Ueber *Dinitrosulphotoluolsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 28.)

O. Doebner und **W. Stackmann,** Ueber die *Einwirkung des Benzotrichlorides auf Phenol* unter Zusatz von Zinkoxyd. Hierbei entstehen sowohl Benzoësäurephenyläther, $C_6H_5O.C_7H_5O$, als auch Benzoylphenol, $C_7H_5O.C_6H_4OH$, beide von der empirischen Formel $C_{13}H_{10}O_2$. Die Reaction lässt sich also durch folgende Gleichung darstellen:

$$2C_7H_5Cl_3 + 2C_6H_6O + 3ZnO = 2C_{13}H_{10}O_2 + 3ZnCl_2 + H_2O.$$

Der Eintritt der Benzoylgruppe erfolgt theilweise in der Hydroxylgruppe des Phenols (Benzoësäurephenyläther), theils im Kerne unter Bildung des isomeren Benzoylphenols. Welche Bedingungen vorwiegend die eine oder andere dieser neben einander verlaufenden Reactionen begünstigen, ist noch zu constatiren. Die vollkommene Analogie zwischen der Synthese des Salicylaldehydes (Formylphenols), $HCO.C_6H_4OH$, aus Chloroform und der des Benzoylphenoles aus Benzotrichlorid (Phenylchloroform) ist in die Augen fallend. Andererseits erhellt die verwandtschaftliche Beziehung dieser Körper zu den Phtaleïnen. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1918.).

Ferd. Tiemann und **B. Mendelsohn,** Zur Kenntniss der Bestandtheile des *Buchenholztheerkreosots.* Die Hauptbestandtheile des Buchenholztheerkreosots sind Kreosol u. Phlorol. Ersteres geht durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in *Acetylkreosol*, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OC_2H_3O)$, über. Wird dieses in verdünnter Essigsäure vertheilt, vorsichtig mit Kaliumpermanganatlösung (1:10) versetzt, so erhält man eine Acetosäure, welche durch Natronlauge entacetylirt *Vanillinsäure* giebt. Diese ist, wie früher gezeigt, als parahydroxylirte metamethoxylirte Benzoësäure aufzufassen. Da die Vanillinsäure aus dem Kreosol dadurch entsteht, dass das am Benzolkerne desselben haftende Methyl in eine Carboxylgruppe umgewandelt wird, so muss das Kreosol als parahydroxylirtes, metamethoxylirtes Toluol angesprochen werden. Aus dem Phlorol wurden dargestellt das Methylphlorol und daraus durch Oxydation mit Kaliumpermanganat die Oxyphtalsäure. Letztere kann aus dem Phlorol nur durch Oxydation von zwei am Benzolkerne haftenden Methylgruppen entstanden sein. Das Phlorol des Buchenholztheers muss daher als ein *Oxyxylol*, $C_6H_3(CH_3)_2(OH)$ aufgefasst werden. Das mit diesem Phlorol isomere Aethylphenol würde bei der Oxydation eine Oxybenzoësäure liefern, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sehr erheblich von den durch die Analyse gefundenen Zahlen abwiche. (Ber. Chem. Ges. **10.** 57.)

Fr. Farsky, *Verbindungen der Salicylsäure mit den Eiweisskörpern.* Verf. hat Verbindungen von Hühnereiweiss, Caseïn, Fibrin und Syntonin mit Salicylsäure dargestellt, was je nach der Form (Structur) der Versuchsobjecte auf verschiedene Weise gelang. Entweder wurde die Lösung der Salicylsäure mit dem betreffenden Eiweisskörper zusammengebracht und damit längere Zeit unter öfterem Umrühren stehen gelassen, oder es wurden die beiden Substanzen in einem Dialysator miteinander verbunden, oder aber es wurden die Salicylsäuredämpfe auf die fein vertheilte Proteïnsubstanz (in einem Falle) wirken gelassen. Ob nun die Darstellung der neuen Verbindungen auf die eine oder andere Weise geschah, immer endigte dieselbe mit der Extraction der festen Substanz durch gereinigten, säurefreien Aether, der so oft auf die Substanz aufgegossen und damit geschüttelt wurde, solange die filtrirende Flüssigkeit noch eine Reaction mit Eisenoxydsalzen ergab. Dann wurde der Albuminstoff noch mit heissem Wasser gewaschen, und endlich bei der oben angegebenen Temperatur (120—130° C.) im Luftbade getrocknet. Die auf die beschriebene Art dargestellten Salicylsäureverbindungen wurden nun wieder auf ihren Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt analysirt, und das Resultat der letzteren Analyse mit dem althergebrachten Factor 6,25 multiplicirt, um daraus die Menge der verbundenen Proteïnsubstanz zu ersehen. Die Analyse ergab, dass durchschnittlich 14,16 p. c. Salicylsäure mit 85,84 p. c. der betreffenden Eiweisskörper verbunden war, was mit der Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + 2C_7H_6O_3$ sehr leicht in Einklang zu bringen ist. Verf. hat Verdauungsversuche mit diesen Salicylsäurealbuminaten ausgeführt, um zu erfahren, ob dieselben etwa einen höheren Kraftaufwand zur Lösung bedürfen als die unverbundenen Eiweissstoffe, in welchem Falle dann die Anwendung der Salicylsäure zur Conservirung der Nahrungsstoffe bedenklich sein würde. Die Versuche haben indess ergeben, dass die genannten Verbindungen ebenso leicht verdaulich sind, und daher steht jenes Bedenken der Anwendung der Salicylsäure nicht entgegen.

Gelegentlich dieser Untersuchung hat Vf. die Salicylsäure selbst genauer zu beobachten Gelegenheit gehabt und giebt folgende Beschreibung derselben. Sie krystallisirt aus conc. Lösungen in feinen, fast farblosen Nadeln, aus verdünnten Lösungen jedoch in grösseren prismatischen, oft zierlich gruppirten und sehr harten Krystallen, welche die gelbliche Farbe und den bekannten Säuregeschmack recht deutlich erkennen lassen. Anders verhält sich die Säure, wenn in ihrer Lösung zugleich andere, namentlich organische Stoffe zugegen sind. Unter diesen Umständen bekommt man nie regelmässige Krystallnadeln, sondern je nach der Art und der Menge der Beimischung, entweder sichelförmige, ringförmige oder auch büschelförmige, ungleich dicke Formen, welche mit einem Krystalle nicht zu vergleichen sind. Entfernt man die fremdartige Substanz, so gewinnt die Säure nach und nach die Fähigkeit, wieder in Krystallnadeln sich abzuscheiden. Auch das Erfrieren ihrer Lösung oder einer dieselbe enthaltenden Flüssigkeit hat jene Veränderung zur Folge. Bei einer Temperatur von 157,5° C. schmilzt die Säure und sublimirt dann bei etwa 200° C. über; aber auch bei niedrigerer Temperatur, schon um 80° C. herum, verflüchtigt sich sehr viel Salicylsäure. Auf diese Weise gelang es, ganz reine Krystallnadeln zu erhalten, wenn ein fester, salicylsäurehaltiger Stoff oder auch eine Lösung der Säure im Luft- oder Wasserbade bei jener Temperatur längere Zeit erwärmt wurden. Sehr leicht ging dies von Statten, wenn die Flüssigkeit bereits Wasserdämpfe entliess, oder wenn dieselbe eine andere in der Regel stärkere organische oder unorganische Säure enthielt. Durch Kochen wird die Säure zerlegt, bekanntlich in Kohlensäure und Phenylalkohol; aber auch des Kochpunktes und einer schnell gesteigerten Temperatur bedarf es nicht, um diese Zersetzung zu bewirken, sondern es reicht schon hin, die Säurelösung oder auch gewisse Salzlösungen, besonders in Gegenwart von fremden Säuren im Wasserbade anhaltend zu erhitzen, und die Zersetzung geht, freilich nur langsam, vor sich. Das Schwefelsäurehydrat zerlegt die Salicylsäure blos dann, wann es zur festen Säure oder deren Lösung auf einmal zugesetzt wird. Uebermangansaures Kalium, besonders bei Gegenwart von Schwefelsäurehydrat, oxydirt die Salicylsäure, und man findet unter den Zersetzungsproducten die Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser. Eine ähnliche Zersetzung erleidet die Salicylsäure, wenn man dieselbe mit rothem chromsauren Kalium und Schwefelsäurehydrat kocht. Wird jedoch die Lösung der Säure mit rothem chromsauren Kalium ohne Zusatz von Schwefelsäurehydrat erwärmt, so destillirt mit den Wasserdämpfen eine augenehm riechende Substanz über, deren Natur noch nicht eruirt wurde. Mit essigsaurem Eisenoxyd zusammengebracht, bindet sich die Salicylsäure an das Eisen, die Flüssigkeit wird violett und setzt, wenn sie nicht zu concentrirt war, oder wenn man sie bei einem niedrigen Temperaturgrade längere Zeit erwärmt, einen flockigen, dem Anscheine nach schmutzig violetten Niederschlag ab, der von der Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen als erstes Eisenoxydhydrat, $Fe_2H_3O_4$, sich erweist. Dieses Hydrat ist im Wasser zu einer goldgelben Flüssigkeit löslich, lässt sich concentriren, wird jedoch durch Hinzutreten von verschiedenen Körpern, wie Säuren, Basen, Salzen, Alkohol, Aether, sowie auch durch Filtrirpapier zerlegt, d. h. unlöslih gemacht, gerade so, wie das durch Dialyse oder durch längere Einwirkung von Säuren auf Eisenacetat bereitete lösliche Hydrat. Ist jedoch die Lösung des Eisensalzes ziemlich concentrirt, und besonders

wenn die gemischte Lösung nicht zu sauer ist, so scheidet sich daraus ein braungefärbtes Salicylat ab. Sowie gegen Eisenacetat, verhält sich die feste Säure auch gegen Bleiacetat, mit dem sie zusammengerieben wurde. Es entsteht Bleisalicylat, und es entweichen ohne Erwärmen sehr starke Essigsäuredämpfe. Mit Eisenoxyd verbindet sich die Salicylsäure zu drei verschiedenen Salzen, einem normalen, einem basischen Salz und einem sogenannten eisensalicylsauren Eisen. Auf eine nähere Beschreibung der Salze verweisen wir, ebenso auf die vom Verf. vorgeschlagene *Anwendung derselben zur Acidimetrie und Alkalimetrie.* (Wien. Sitzungsber. **74.** 49.)

A. Bernthsen, Ueber die *Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Benzothiamid.* Diese geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5-C\lessgtr^{S}_{NH_2} + 2H = C_6H_5-C\lessgtr^{S}_{H} + H_3N.$$

Es entsteht also hierbei *Benzothialdehyd.* Ausserdem bleibt eine andere organische Substanz in der alkoholischen Lösung, welche nicht näher untersucht wurde. (Ber. Chem. Ges. **10.** 36.)

Chr. Göttig, Notiz zur *Synthese der Aldehyde.* Bei der Destillation eines Gemisches von äthylsalicyls. Calcium mit Calciumformiat entsteht neben kohlens. Calcium Aethylsalicylaldehyd nach der Gleichung

$$\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\COO\end{matrix}\right.\right)_2Ca + Ca(CHO_2)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,C_6H_4\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\COH\end{matrix}\right..$$

Bei der Destillation eines Gemisches von salicylsaurem Calcium und Calciumformiat konnte der erwartete Salicylaldehyd nicht erhalten werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 8.)

W. Michler und **A. Gradmann,** *Synthese organischer Säuren und Ketone mittels Chlorkohlenoxyd.* 1. *Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Diäthylanilin.* Hierdurch entsteht *Paradiäthylamidobenzoësäure*, identisch mit der aus Paramidobenzoësäure und Jodäthyl erhaltenen. — 2. Einwirkung von *Diäthylanilin auf das Chlorid der Diäthylamidobenzoësäure.* Das hierbei erhaltene Reactionsproduct bildete eine blau gefärbte Krystallmasse und wurde von noch vorhandenem Diäthylanilin durch Kochen mit Wasser befreit, wobei eine feste syrupdicke Masse als Rückstand blieb, welche beim längeren Stehen allmälig erstarrte. Beim Auflösen in Salzsäure schied sich sofort der grösste Theil krystallinisch ab, während ein anderer Theil als salzsaures Salz in Lösung ging. Der in Salzsäure unlösliche Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt und ergab bei der Analyse die Formel

$$\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2CO\\C_6H_4N(C_2H_5)_2CO\end{matrix}\!\!>C_6H_3N(C_2H_5)_2,$$

ist also *Hexaäthyltrinmidodibenzoylbenzol.* Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Natronhydrat die Base aus, welche durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natronhydrat von dem sehr energisch anhaftenden Farbstoff befreit wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird dieselbe in kleinen Blättchen erhalten, welche bei 95—96° C. schmelzen. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein schön gelb gefärbtes Doppelsalz, dessen Zusammensetzung der Formel

$$[C_6H_4N(C_2H_5)_2.CO.C_6H_4N(C_2H_5)_2] + 2HCl + PtCl_4$$

entspricht, wonach die Verbindung als *Tetraäthyldiamidobenzophenon* anzusprechen ist. Die genannten beiden Verbindungen bilden sich immer nebeneinander, lassen sich aber auch leicht für sich erhalten, worüber Verff. nähere Angaben machen. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1912.)

R. Anschütz und **G. Schultz,** Ueber *Phenanthrenchinon.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 21.)

H. Morton, *Thallen*, dessen Quellen und Historisches, betreffend dessen Entdeckung. Im vorigen Jahre hat Vf. Untersuchungen über das optische Verhalten eines grün fluorescirenden Körpers beschrieben, welchen er *Thallen* nannte (Pogg. Ann. **155.** 565.) Dasselbe fand sich in einem Petroleumdestillate und konnte daraus in Form eines krystallisirenden festen Körpers dargestellt werden. Wenn man die bei der Fabrication von Brennölen erhaltenen Rückstände der Petroleumdestillation nochmals destillirt zur Bereitung von Paraffin und Schmierölen, erhält man gegen das Ende der Operation, wenn der Boden der Destillirblase beinahe oder selbst ganz rothglühend ist, ein dickes harziges Destillat von dunkler Honig- oder heller Sepiafarbe, welches in Salzwerken als Schmiermittel gebraucht wird. Um den neuen Körper daraus zu bekommen, verfährt man auf folgende Weise: Man vermischt den oben erhaltenen theerartigen Stoff mit dem gleichen Volum Benzin (Petroleumnaphta), bringt die Mischung auf ein starkes Filter und wäscht den Rückstand mit demselben Auflösungsmittel aus. Auf diese Weise erhält man schliesslich ein dunkel olivengrünes, flockiges Pulver, welches etwa 3 p. c. der ursprünglichen Masse beträgt und dem käuflichen rohen Anthracen sehr ähnlich ist. Man wäscht es sodann mit Alkohol und digerirt es; so erhält man einen braunen Stoff, dessen alkoholische Auflösung stark fluorescirt. Zunächst löst man ihn in heissem Benzol (Kohlentheernaphta) auf und filtrirt

in einem mit Tuch umgebenen Trichter, wodurch ein schwarzes Pulver abgeschieden wird. Beim Abkühlen der Auflösung erhält man sehr kleine nadelförmige Krystalle, welche man reinigt, indem man sie mehrmals in neuem Benzol auflöst und wiederum krystallisirt.

Diesen früheren Mittheilungen fügt Verf. jetzt, nachdem grössere Mengen Thallen im unreinen Zustande hergestellt und unter verschiedenen Namen verbreitet worden sind, Folgendes hinzu:

In Amerika destillirt man das Petroleum gewöhnlich in zwei Portionen: Zuerst erwärmt man dasselbe in grossen Destillirkolben, bis alle die leichteren hauptsächlich aus Benzin und Brennölen bestehenden Oele entfernt sind; man erhält dann einen Rückstand von Petroleumtheer, dessen Dichte etwa 20° B. beträgt. Dieser Rückstand wird dann in andere kleinere Kolben übertragen, die gewöhnlich von anderen Fabrikanten zur Gewinnung von Schmierölen und Paraffin betrieben werden. Die letztgenannten Kolben sind senkrechte Cylinder, 9 Fuss im Durchmesser und 3 bis 4 Fuss hoch. Dieselben sind auf allen Seiten von Backsteingemäuer umgeben, welches einen Zug bildet, durch den alle Brennproducte gehen müssen. Die Verdichtung geschieht auf die gewöhnliche Weise. Zuerst erhält man ein Product, bekannt unter dem Namen „Leichtes Oel", dessen Dichte von 35 bis 40° B. beträgt. Dies wird dem Kerosin-Fabrikanten zurückgeschickt. Nachher nimmt die Dichte des Products fortwährend zu, und man erhält die Schmieröle und das Paraffinöl, welche den grössten Theil des Destillats bilden. Gegen das Ende der Operation, wenn man dieselbe bis auf den äussersten Punkt treibt, und der Boden des Kolbens bereits rothglühend ist, fängt ein zäher theeriger Stoff an langsam aus dem Verdichtungsapparate zu laufen oder bleibt auch im oberen Theile des Kolbens zurück. Dieser Stoff ist die einzige Originalquelle des Thallen, und kann man denselben „*Thallenöl*" oder „*Thallentheer*" nennen; ebenso wie man die Quelle des Paraffins „Paraffinöl" nennt. Von dem hieraus dargestellten reinen Präparate hat schon früher G. F. Barker eine Analyse ausgeführt und gefunden, dass es dieselbe Zusammensetzung wie das Anthracen, $C_{14}H_{10}$, hat. Sein Schmelzpunkt aber, sein Verhalten zu Lösungsmitteln, seine Reactionen mit Chlor, Brom, Pikrinsäure und mit oxydirenden Substanzen beweisen, dass es ein gänzlich verschiedener Körper ist. Auch Tiemann hat Thallen analysirt und darin 93,02—93,06 p. c. C und 5,63—5,70 H gefunden, während das Anthracen 94,38 C und 5,62 H verlangt. Auf der Philadelpher Ausstellung befand sich eine Reihe von Körpern, genannt *Petrozcene*, *Carboscene*, *Dicarbozcene* etc., hergestellt durch Auswaschen einer beträchtlichen Menge von Thallentheer mittels Benzin, auf die oben beschriebene Weise, und durch fractionirte Destillation des so gewonnenen unreinen Thallen. Vf. hat dieselben untersucht und gefunden, dass sie wesentlich aus Thallen in verschiedenen Graden von Unreinheit bestehen. Das sog. Percabozcene ist ungefähr so rein wie das beim angegebenen Reinigungsverfahren mit Benzin u. Alkohol gewaschene Thallen. (Pogg. Ann. **159**. 653.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Jos. Böhm, Ueber die *Aufnahme von Wasser und Kalksalzen durch die Blätter der Feuerbohne*. (Landw. Vers.-St. **20**. 51; C.-Bl. 1876. 808.)

Alb. Orth, Die *naturwissenschaftlichen Grundlagen der Bodenkunde*. (Landw. Vers.-Stat. **20**. 63.)

J. Forster, Ueber die *Abstammung des Glykogens im Thierkörper*. Bekanntlich haben Pettenkofer und Voit (1874. 281) in einer grösseren Reihe von Versuchen gezeigt, dass der in den Thierkörper aufgenommene Traubenzucker in diesem nicht in bemerkenswerther Menge aufgespeichert, sondern alsbald unter Sauerstoffaufnahme in Kohlensäure und Wasser zersetzt und so aus dem Körper ausgeschieden wird. In neuester Zeit nun schreibt man, in anscheinendem Widerspruche mit obigen Versuchen, dem thierischen Organismus, und zwar insbesondere der Leber, die Eigenschaft zu, den ihr zugeführten Zucker in Glykogen, eine zwar in Wasser lösliche, allein nur sehr schwer durch thierische Membranen diffundirende Substanz, umzuwandeln, welche eben letzterer Eigenschaft halber im Körper sich in grösserer Menge anhäufen könne. Da man aber allgemein das Moleculargewicht der glykogenen Substanz mindestens doppelt so gross annimmt, als das des Zuckers, so besässe der Thierkörper hiermit in hohem Maasse die Fähigkeit, complicirtere Moleküle aus einfacheren aufzubauen oder auch lebendige Kraft in Spannkraft überzuführen. Man hat dies aus der Beobachtung geschlossen, dass bei Fütterung mit Kohlehydraten in der Leber der gefütterten Thiere häufig Glykogen in reichlicher Menge enthalten ist oder dass dabei Glykogen selbst bei solchen Körperzuständen in den Organen auftritt, bei welchen für gewöhnlich ohne Zufuhr von Kohlehydraten dasselbe nicht oder kaum nachzuweisen ist. Diejenigen nun, welche das Vorkommen von Synthesen im Thierkörper, soferne man darunter den Aufbau höherer Moleküle aus einfacheren versteht, nur nach zwingender Beweisführung in jedem einzelnen Falle annehmen wollen, erklären das Auftreten von Glykogen nach Zufuhr von Kohlehydraten durch die Annahme, dass nor-

maler Weise aus dem beständig sich zersetzenden Eiweisse im Körper unter anderen Producten auch Glykogen abgespaltet werde, eine Annahme, für welche genügend Beweise beigebracht werden können. Während jedoch für gewöhnlich dasselbe weiter zersetzt und oxydirt werde, finde es bei genügender Resorption von Zucker aus dem Darme, da alsdann dieser zerfällt, nicht mehr die Bedingungen seiner Zersetzung und könne nun an seiner Bildungsstätte abgelagert werden. Es würde nach dieser Vorstellung für die glykogene Substanz dasselbe gelten, was für die Bildung des Fettes aus Eiweiss und dessen Aufspeicherung im Thierkörper bei reichlicher Fütterung mit Kohlehydraten von Pettenkofer und Voit (a. a. O.) dargethan wurde.

Nachdem nun letztere Ansicht durch Versuche, die unter Voit's Leitung von Wolffberg (1877. 23) ausgeführt worden waren, sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen, hat Verf. versucht, zu einer Entscheidung der vorliegenden Differenzen durch an grösseren Thieren angestellte Untersuchungen, welche deutlichere Resultate als die Experimente an kleinen Thieren versprachen, zu gelangen. Zu diesem Zwecke liess er grosse, ausgewachsene und vorher in annähernd gleichem wohlgenährten Zustande befindliche Hunde, die einige Tage hindurch nur mit fettarmem Fleische gefüttert worden waren, längere Zeit hungern. In dem ersten Versuche wurden am 9. Hungertage einem Thiere von 22 Kilogrm. Körpergewicht etwa 400 C.-C. einer 50procentigen Traubenzuckerlösung langsam und vorsichtig in eine ven. messaraica eingeführt, wodurch der Leber und dem Körper im Verlaufe von $1^1/_2$ Stdn. etwa 200 Grm. Zucker zur Verarbeitung geboten wurden. Eine halbe Stunde nach Beendigung der Injection, also zwei Stunden nach Beginn derselben, wurde das Thier durch Verbluten rasch getödtet, sofort die Leber herausgenommen und in kochendes Wasser eingetragen. Die Menge des nach Brücke's Angaben bestimmten Glykogens in der ganzen Leber betrug 9,3 Grm. oder 1,78 p. c. der frischen Leber. — In einem zweiten Versuche liess Vf. einem 28 Kilogrm. schweren Hunde am 10. Hungertage wieder 400 C.-C. einer 50procent. Traubenzuckerlösung vorsichtig im Laufe einer Stunde in eine ven. femoralis einfliessen. Auf gleiche Weise wie vorher wurde sodann das Thier getödtet und die Menge des Glykogens in der Leber bestimmt. Es fanden sich hier 9,7 Grm. Glykogen oder 1,53 p. c. des frischen Organes. — Bei einem Hahne von 2,24 Kilogrm. Körpergewicht, dem am 2. Hungertage 60 C.-C. derselben Zuckerlösung in die Jugularvene injicirt wurden, fanden sich in der 39,8 Grm. schweren Leber 0,12 Grm. Glykogen oder 0,29 p. c. derselben. Glykogene Substanz ist nun, wie bekannt, auch nach längerem Hunger immer noch in gewisser Menge in der Leber zu finden. Bei einem 24 Kilogrm. schweren Hunde, der wie die oben erwähnten Thiere 10 Tage gehungert hatte, fand Verf. am 10. Hungertage nach der Verblutung noch 4,2 Grm. Glykogen oder 0,92 p. c. der frischen Leber. Offenbar ist aber unter dem Einflusse der Zuckerinjection in die Venen die Menge von Glykogen in der Leber vermehrt. Es fragt sich nun, woher dasselbe stammt? Die beobachtete Vermehrung beträgt etwas über 5 Grm. in beiden Fällen und sinkt, wenn man für alle drei Hunde eine gleiche Lebergrösse für das Körpergewicht derselben, nämlich 2,35 p. c. des lebenden Thieres, so wie es bei dem ersten Versuchsthiere gefunden wurde, berechnet, unter 5 Grm. herab. Die Menge des in der Leber des Hahnes gefundenen Glykogens übersteigt sogar trotz der Injection von 30 Grm. Zucker, einer relativ bedeutenden Masse, kaum die auch sonst in derselben zu erwartende Quantität. Trotz der colossalen Menge von 200 resp. 60 Grm. Zucker, die in den Körper eingeführt wurde, ist sonach nur eine äusserst geringe Vermehrung der glykogenen Substanz erfolgt. Schon dieser Umstand spricht deutlich gegen die Anschauung, dass der in den Körper eingeführte Zucker in Glykogen übergehe. Noch unwahrscheinlicher wird dieselbe, wenn man sieht, dass dann, wenn gerade dem angeblich die Synthese bewerkstelligenden Organe, der Leber, die Zuckermenge direct zugeleitet wird, wie in dem ersten Versuche, die Glykogenmenge in demselben nicht grösser gefunden wird, wie bei der Injection von Zucker in eine Femoralvene.

Die Bildung von Glykogen aus Zucker dürfte man nur dann aus den vorliegenden Versuchen schliessen, wenn für dasselbe durchaus keine andere Quelle vorhanden wäre. So aber müssen wir denselben entnehmen, dass die Zufuhr des Zuckers bei der geringen Aufspeicherung von Glykogen nur eine secundäre Rolle spiele und dass die glykogene Substanz im Körper hierbei aus einer anderen in Quantität minder ergiebigen aber sicher gestellten Quelle, d. h. dem zersetzten Eiweisse stammen müsse und bei der reichlichen Zuckerzufuhr abgelagert werde. Am 10. Hungertage ist aber die Eiweisszersetzung im Körper bekanntlich sehr gering; bei hungernden Hunden von der oben erwähnten Grösse überschreitet die Menge des in 24 Stunden zersetzten Eiweisses kaum 30 bis 50 Grm. oder etwa 2 bis 4 Grm. in den zwei Stunden, die hier in Betracht kommen. Diese Grösse könnte also kaum zur Erklärung des Mehrbefundes von 4 bis 5 Grm. Glykogen in den obigen Versuchen ausreichen. Nun hat Verf. aber vor einiger Zeit gezeigt (1876. 167), dass durch Injection von Zucker- und Kochsalzlösungen in die Blutbahn die Eiweisszersetzung im Thierkörper in ganz erheblichem Maasse erhöht wird. Dasselbe geschah nun auch in diesen Versuchen, was man direct durch die Menge des während der Dauer der Operation gebildeten Harns und dessen Stickstoffgehalt darthun konnte. Die Quantität des in den 2 resp.

1½ Operationsstunden zur Blase gelangenden Harnstoffes oder Stickstoffes entspricht zudem nicht vollständig der in derselben Zeit stattgefundenen Eiweisszersetzung, da bei der Tödtung des Thieres Zersetzungsproducte des Eiweisses noch in grösserer Menge innerhalb der Organe sich befinden mussten, die erst später in den Harn übergegangen wären. Dessenungeachtet aber betrug die Menge des nach Liebig's Methode bestimmten Harnstoffes in dem während der Operation gewonnenen Harne in dem ersten Versuche 4,74 Grm., in dem zweiten 2,43 Grm., was also im Mindesten eine Eiweisszersetzung von 14, resp. über 7 Grm. anzeigt. Dass in der That die Stoffzersetzung im Körper durch die Injection selbst in lebhafterem Maasse, als dies durch die Harnstoffausscheidung zu erkennen war, angeregt wurde, lässt sich noch einer weitern merkwürdigen Beobachtung entnehmen. Während der ersten Injection der Zuckerlösung in eine Mesenterialvene füllten sich Magen und Dünndarm allmälig mit einer Flüssigkeit, die sorgfältig gesammelt und deren Menge im Magen 170 C.-C., im Dünndarme 210 C.-C. betrug. Bei der Analyse erwies sich dieselbe durch ihren Gehalt an Gallensäuren und Farbstoffen unzweifelhaft als zuckerhaltige, wenn auch etwas verdünnte Galle.

Nach diesen Beobachtungen erklärt sich also die Möglichkeit einer geringen Glykogenvermehrung in der Leber leicht durch den bei der Zuckerinjection stattfindenden Mehrzerfall von Eiweiss und die Ersparniss des hierbei abgespaltenen Glykogens unter dem Einflusse des reichlich zugeführten leicht zersetzlichen Zuckers. Damit lässt sich auch leicht die Thatsache vereinen, dass bei einem kleinen Organismus, dem Hahne in dem obigen vierten Versuche, bei dem entsprechend der Körpergrösse die Eiweisszersetzung eine sehr geringe ist, auch nur sehr wenig Glykogen in der Leber enthalten ist. Zum Schlusse bemerkt Verf. noch als einen erwähnenswerthen Umstand, dass bei den drei vorgenommenen Zuckerinjectionen ziemliche Mengen von Zucker im Blute der Versuchsthiere nachgewiesen werden konnten, sowie dass der Harn der Hunde sowohl wie auch Harn, der von dem Hahne in reichlicher Menge während der Operation entleert wurde, grössere Zuckerquantitäten enthielt. (Sitzungsb. d. bayer. Ak. d. W. 1876; N. Rep. Pharm. **25.** 733.)

7. Analytische Chemie.

G. Th. Schweder, Beitrag zur *quantitativen Bestimmung des Nickels und Kobalts durch Elektrolyse.* Vf. macht auf eine Reihe von Uebelständen aufmerksam, welche sich bei der Nickel- und Kobaltbestimmung nach der von der Mansfelder Berg- und Hüttendirection veröffentlichten Methode herausgestellt haben. Zugleich giebt er die Mittel zur Beseitigung derselben an. (B.- u. Hüttenm.-Z. **36.** 5.)

D. Vitali, *Nachweis von Pikrinsäure im Biere.* Man schüttelt 10 C.-C. Bier mit 5 C.-C. Amylalkohol, verdunstet die amylalkoholische Lösung und unterwirft kleine Antheile des Rückstandes der Einwirkung von Cyankalium, Schwefelammonium, ammoniakalischem Kupfersulphat und von Kaliumsalzen zur Hervorbringung der bekannten Reactionen der Pikrinsäure. (Ber. Chem. Ges.) **10.** 83.)

8. Technische Chemie.

L. Gabba und **O. Textor,** Ueber den *Einfluss des Wassers in der Seidenindustrie.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 85.)

K. Jurisch, Ueber *Deacon's Chlorbereitung.* Bemerkungen zu dem Aufsatze von Hasenclever, S. 10. (Pol. J. **222.** 567.)

H. W. Vogel, Untersuchungen über *Weinfälschungen.* (Ber. Chem. Ges. **9.** 1906.)

J. Schnauss, Vorschläge zur *Verwerthung der Abfälle bei dem Chromgelatineverfahren.* Vf. wendet zur Bereitung der Lichtdruckplatten fast ausschliesslich Ammoniumdichromat an, welches bedeutend höher im Preise steht als das Kaliumdichromat (ersteres kostet à Kilo 14,00, letzteres 1,30—2,60 Mk.). Deshalb versuchte er das Ammonsalz, nach Fällung des in der kalten Lösung nur in geringer Menge vorhandenen Leims durch Tannin, durch Abdampfen wiederzugewinnen, doch gelang dies nicht. Als vortheilhafter erwies sich das Verfahren, aus den ersten Waschwässern, die man allenfalls mit etwas Essigsäure zur Zersetzung des doppeltkohlensauren Kalkes versetzen kann, die Chromsäure als Bleichromat auszufällen durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Bleizuckerlösung. (Phot. Arch. **18.** 7.)

Ueber die Entwickelung von Sauerstoff aus grünen Zweigen unter ausgekochtem Wasser im Sonnenlichte,

von

Jos. Böhm.*

Bei Untersuchungen über die Volumverhältnisse der von grünen Blättern im Lichte zerlegten Kohlensäure und des hierbei auftretenden Sauerstoffes habe ich seiner Zeit gefunden (Ueber die Respiration von Landpflanzen, Sitzber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien. 67. 1. Abth. 219; C.-Bl. 1874. 492), dass in einer 6 bis 10 p. c. Kohlensäure haltenden Atmosphäre von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure die Menge des gebildeten Sauerstoffes grösser ist, als die der verschwundenen Kohlensäure. Diese Differenz wächst mit der Zeitdauer, während welcher die Apparate nach ihrer Zusammenstellung im Dunkeln verbleiben, und ist durch Bildung von Kohlensäure in Folge innerer Athmung bedingt.

Die Lebensprocesse der Organismen vollziehen sich auf Kosten von Spannkräften, welche in der Regel durch gewöhnliche Verbrennung ausgelöst werden. Ein höher organisirtes Thier lebt daher in einem sauerstofffreien Medium nur so lange, als die zu den sich abwickelnden Processen unentbehrlichen Kräfte durch Verbindung des noch disponiblen (in den Lufträumen enthaltenen oder in den Blutkörperchen aufgespeicherten) Sauerstoffes mit Kohlenstoff frei gemacht werden. (Ueber den Athmungsprocess der Eingeweidewürmer etc. wissen wir nichts.) Ganz anders verhält sich bei gleicher Behandlung eine lebende Pflanze. Wenn die in den Intercellularräumen, in den Zellen und Gefässen vorhanden gewesene Luft verzehrt ist, so stirbt dieselbe nicht sofort, sondern schafft sich die zu ihren Functionen nothwendigen Kräfte durch sogen. innere Athmung, d. i. durch Abspaltung von Kohlensäure aus bestimmten Bestandtheilen ihres eigenen Leibes, wobei, sowie bei der gewöhnlichen Gährung, Wärme entbunden wird. Von grünen Pflanzentheilen wird die so gebildete Kohlensäure unter Einfluss von Licht zerlegt und durch den frei gewordenen Sauerstoff die normale Athmung wieder ermöglicht. Daher erklärt es sich, dass ein bestimmtes Luftvolumen eines indifferenten sauerstofffreien Gases, in welchem grüne Blätter eingeschlossen sind, im Lichte von geeigneter Intensität unverändert bleibt, im Dunkeln sich aber vergrössert und zwar bei sonst gleichen Verhältnissen um so mehr, je höher innerhalb gewisser Grenzen die Temperatur des Versuchsraumes ist.

Zu den Versuchen, deren Resultate ich eben angeführt habe, verwendete ich die Blätter einer grösseren Anzahl von Pflanzen (besonders die von Juglans regia), welche sich alle in hohem Grade für Sauerstoff empfindlich zeigten. So lange die betreffende Atmosphäre nur die geringste Spur des genannten Gases enthielt, blieb deren Volumen auch bei Lichtabschluss ungeändert. Ich glaubte mich daher zu dem Schlusse berechtigt, dass der vegetabilische Respirationsprocess überhaupt so lange in normaler Weise erfolge, als in der umgebenden Luft Sauerstoff enthalten ist. Durch Versuche mit Zweigen verschiedener Holzpflanzen habe ich mich seither jedoch überzeugt, dass dieses nicht der Fall ist.

Bringt man Zweige von Holzpflanzen, z. B. die der Rainweide (Ligustrum vulgare), in einem mit Quecksilber abgesperrten Absorptionsrohre in atmosphärische Luft oder in reines Sauerstoffgas, so erfolgt vorerst eine recht auffällige Volumverminderung.** Ehe jedoch noch sämmtlicher Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure

---

* Vergl. 1876. 616.

** Die Verminderung des Gasvolumens, welche erfolgt, wenn man Zweige von Holzpflanzen, Stengelglieder von Cactus oder Blätter von Fettpflanzen in sauerstoffhaltige Luft einschliesst, kann

verbraucht wurde, stellt sich bereits eine Vergrösserung des Gasvolumens ein. Durch eine Reihe von Versuchen habe ich mich überzeugt, dass dies bei zarten Zweigen erst Statt hat, wenn nur mehr Spuren von Sauerstoff vorhanden sind, bei dickeren Zweigen aber bereits in einer Atmosphäre geschieht, welche noch mehrere Procente des genannten Gases enthält. Bei Versuchen mit fingerdicken, an beiden Schnittflächen versiegelten Zweigen in reinem Sauerstoffgase fing bei ungeänderten äusseren Verhältnissen das Quecksilber bisweilen schon zu fallen an, wenn die Zweigatmosphäre nebst Spuren von Stickstoff aus 90 bis 94 p. c. Kohlensäure und 6 bis 10 p. c. Sauerstoff bestand.

Die Ursache dieser Erscheinung überhaupt und des eben beschriebenen Verhaltens dünner und dicker Zweige kann kaum zweifelhaft sein. Es ist nicht anzunehmen, dass die Zusammensetzung der Binnenluft zarter Blätter von der ihrer äusseren Atmosphäre wesentlich verschieden sei. So lange in letzterer nur eine Spur von Sauerstoff vorhanden ist, wird dieser mit Leichtigkeit zu den Zellen des Mesophylls diffundiren. Bei fleischigen Pflanzentheilen und (dickeren) Zweigen (mit versiegelten Schnittflächen) ist es jedoch kaum anders möglich, als dass in einer Atmosphäre, welche arm an Sauerstoff ist, dieser auf seinem langen und beschwerlichen Wege zu den inneren Zellen des Versuchsobjectes völlig verbraucht wird.

Durch den Umstand, dass die gegen das Mark hin gelegenen Zellen von Zweigen in einer Atmosphäre, welche noch Sauerstoff enthält, in Folge innerer Athmung aus ihrer eigenen Substanz Kohlensäure abspalten, wurde die Vermuthung nahe gelegt, dass grüne Triebe unter geeigneten Bedingungen in einem ursprünglich kohlensäure- u. sauerstofffr. Medium lange lebend erhalten werden u. dabei eine relativ grosse Menge von Sauerstoff erzeugen können. Es müsste dies offenbar dann der Fall sein, wenn der Sauerstoff, welcher aus der durch innere Athmung gebildeten Kohlensäure frei gemacht wurde, nur kurze Zeit mit der grünen Rinde im Contacte erhalten bliebe, so dass derselbe nicht Zeit fände, in erforderlicher Menge zu den inneren Zweigtheilen zu gelangen. Diesen Bedingungen kann aber leicht entsprochen werden.

Wenn man grüne Triebe bei Lichtabschluss unter Wasser taucht, so bräunen sich dieselben bei gewöhnlicher Temperatur schon nach 2 bis 3 Tagen und verfallen unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff der Buttersäuregährung. In vollem Tages- oder in directem Sonnenlichte erhalten sich jedoch Zweige von Ligustrum meist über eine Woche frisch und entwickeln während der ersten Tage sehr viel Gas, welches zum grössten Theile aus Sauerstoff besteht. Die Menge des abgeschiedenen Gases ist häufig so gross, ja in einzelnen Fällen sogar grösser als das Volumen der Versuchszweige. Aus der Gewichtszunahme der letzteren ergiebt sich annähernd die Luftmenge, welche aus den Gefässen und Intercellularräumen stammt und durch Wasser verdrängt wurde.

Um das bei diesen Versuchen abgeschiedene Gas zum Behufe der Messung und Analyse gewinnen zu können, verfuhr ich so: Nachdem die gewogenen und mittels eines feinen Platindrahtes lose zusammengebundenen Zweige in eine tubulirte Glasröhre eingeschoben worden waren, wurde das hakenförmig gebogene Ende des Platindrahtes in den Tubulus eingehängt, auf diesen ein kurzer Kautschukschlauch aufgesetzt und das entgegengesetzte Ende der Röhre zugeschmolzen. Diese wurde dann mit Wasser voll gefüllt und mit dem offenen Ende in Quecksilber getaucht. Nach Schluss des Versuches kann das abgeschiedene Gas mit Hülfe eines Quetschers und

---

durch zweierlei Ursachen bedingt sein. Es tritt nämlich entweder der Sauerstoff in irgend einer Weise in die organische Substanz der Versuchsobjecte ein, wie dies z. B. bei der Keimung ölhaltiger Pflanzen geschieht, oder es wird, sowie bei Cactusgliedern und Blättern von Fettpflanzen, die durch den Respirationsprocess gebildete Kohlensäure von den Zweigen einfach absorbirt. Dass thatsächlich das Letztere geschieht, hat schon SAUSSURE behauptet und ich werde bei einer anderen Gelegenheit neue Beweise hierfür beibringen.

eines tubulirten quecksilberhaltigen Gefässes leicht und ohne Verlust von Wasser gesondert werden.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate einer Versuchsreihe, welche im Juli des heurigen Sommers bei fast wolkenlosem Himmel in directem Sonnenlichte mit jungen Trieben von Ligustrum vulgare durchgeführt wurde. Jede der 9 Röhren fasste bei einer Länge von 70 bis 75 Cmtr. 350 bis 400 C.-C. und wurde mit 28 bis 30 Stück Zweigen beschickt, deren Gewicht vor dem Versuche genau 20,0, nach dem Versuche 23,4 bis 23,7 Grm. betrug. In einer Röhre war ein Thermometer eingeschlossen. Durch geeignete Beschattung der Apparate wurde verhindert, dass die Temperatur in diesen über 30° C. stieg. Zur Erleichterung des Vergleiches mit dem Gewichte, resp. dem Volumen der Versuchszweige wurden die Volumina der abgeschiedenen Gase für die Temperatur von 20° C. berechnet. Bei Nr. 8 und 9 waren zu Ende des Versuches einige Zweigspitzen gebräunt.

Nr.	Versuchsdauer	Abgeschied. Gasmenge in C.-C. bei 20°	Dieses Gas bestand aus		
			Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff
1	Vom 15. bis 18. Juli	27,28	0,46	22,85	3,97
2		24,77	0,51	18,74	5,52
3		23,19	0,63	17,94	4,62
4	Vom 15. bis 21. Juli	23,72	0,94	16,76	6,02
5		20,01	0,86	14,52	5,36
6		18,08	0,57	12,24	5,27
7	Vom 15. bis 24. Juli	21,52	0,64	15,52	5,36
8		19,10	1,07	13,29	4,74
9		17,62	0,97	11,62	5,13

Die Eingangs dieser Abhandlung beschriebenen und die in obiger Tabelle zusammengestellten Versuchsresultate ergänzen und erklären sich in einer Weise, dass wohl kein Zweifel mehr bestehen kann weder über die Ursache, durch welche die Volumvergrösserung einer noch sauerstoffhaltigen Zweigatmosphäre bedingt wird, noch über die Quelle des Sauerstoffes, welcher von grünen, unter ausgekochtem Wasser insolirten Zweigen abgeschieden wird. Die relativ grosse Menge von Stickgas, welches diesem Sauerstoffe beigemischt ist, stammt theilweise aus den Zweigen und theilweise aus dem Wasser, von welchem dasselbe während und nach dem Abkühlen absorbirt wurde.

So unwahrscheinlich für den ersten Augenblick selbst dem Fachmanne die unvermittelt ausgesprochene Behauptung, dass von grünen Pflanzen unter ausgekochtem Wasser im Lichte Sauerstoff abgeschieden werde, scheinen mag, so muss es bei einiger Ueberlegung im Gegentheile befremden, dass diese Sauerstoffproduction unter den angeführten Umständen bereits ein Ende findet, wenn die Versuchsobjecte noch ganz frisch und gesund aussehen. In directem Sonnenlichte ist die Gasentwickelung aus Ligustrum-Zweigen nur während der ersten 2 bis 3 Tage recht lebhaft und hört dann bald gänzlich auf. Bei obiger Versuchsreihe wurden die Zweige nach der Gasgewinnung aus den Röhren genommen und, nur mit ihrem unteren Ende in Wasser tauchend, bei schwacher Beleuchtung bis zum 1. August aufbewahrt. Innerhalb dieser Zeit hatten sich die Lentizellen (weisse, aus kugeligen Zellen bestehende Knoten) bedeutend vermehrt und vergrössert. Als aber die Zweige dann unter ausgekochtem Wasser wieder insolirt wurden, entbanden sich aus denselben nur mehr einige Gasblasen. Später (vom 10. bis 13. August an) traten, unter gleichzeitiger Degradation des Chlorophylls, Gährungsgase (Kohlensäure und Wasserstoff) auf.

Die Thatsache, dass lebende grüne Pflanzentheile unter kohlensäurefreiem Wasser in directem Sonnenlichte Sauerstoff abscheiden, ist an sich nicht neu; sie wurde schon Anfangs dieses Jahrhunderts von SAUSSURE beobachtet und in seinem berühmten Buche „Recherches chimiques sur la végétation" 84 beschrieben. Die Ursachen, durch welche die Erscheinung bei SAUSSURE's und meinen Versuchen veranlasst wurde, sind jedoch sehr verschieden. S. operirte nämlich mit Stengelgliedern von Cactus Opuntia, welche sich zuerst im Dunkeln mit Kohlensäure gesättigt hatten. (S. hat nämlich gefunden, dass die genannten Pflanzen bei Lichtabschluss selbst in freier Luft ein ihnen gleiches, und unter einer Glasglocke $1^1/_4$ Vol. der bei der Respiration gebildeten Kohlensäure festhalten.) Werden solche Pflanzentheile dann dem Lichte ausgesetzt, so scheiden sie die absorbirte Kohlensäure in Form von Sauerstoff wieder aus, gleichgültig, ob sie sich während der Insolation unter destillirtem Wasser oder in atmosphärischer Luft befinden. (Nach dem uns bekannten Verhalten von lebenden Pflanzen in sauerstofffreien Medien ist indess zweifellos, dass auch bei diesen Versuchen S's. ein Theil der zerlegten Kohlensäure durch innere Athmung gebildet wurde)

Erst in Folge der gewandten und lichtvollen (auf directe Versuche von GARREAU gestützten) Darstellung von SACHS (Experimentalphysiologie 279) hat sich die bis dahin verworrene Vorstellung der Pflanzenphysiologen über die Function grüner Pflanzenorgane geklärt und die Einsicht Bahn gebrochen, dass sich in denselben unter Einfluss des Lichtes gleichzeitig zweierlei Processe abspielen: Bildung und Zerlegung von Kohlensäure. Dem berühmten Begründer der Pflanzenphysiologie galt es aber, wie dies aus zahlreichen Stellen seines citirten Buches hervorgeht, schon am Ende des vorigen Jahrhunderts als eine unbestreitbare Thatsache, dass das Sauerstoffbedürfniss der vegetabilischen Organismen (die Gährungspilze zog derselbe nicht in den Bereich seiner Untersuchungen) ein allgemeines und durchgreifendes sei. Wiederholt hat dieser für alle Zeiten mustergültige Forscher auch beobachtet, dass in sauerstofffreien Medien von den Pflanzen aus ihrer eigenen Substanz Kohlensäure gebildet werde. SAUSSURE hielt diese Kohlensäure jedoch begreiflicher Weise für ein Fäulnissproduct und studirte in Folge dessen die bei der Verwesung auftretenden Gase auf das Sorgfältigste. So sagt derselbe in dem Abschnitte über den Einfluss des Sauerstoffgases Seite 80: „La végétation dans des milieux dépourvues de gaz oxygène reste suspendue; tous les effets que la plante pouvait produire comme corps organisé, sont interrompus. Elle commence à se putréfier, à se décomposer, en fournissant de sa propre substance les deux éléments du gaz acide". Und Seite 70: „Le cactus (ou toute autre feuille) cueilli au coucher du soleil, et placé, pendant une nuit, soit dans du gaz azote, soit dans du gaz hydrogène, soit dans du gaz acide carbonique pur, ne diminue point le volume de son atmosphère; il le dilate, au contraire, en y ajoutant du gaz acide carbonique; cette addition, d'autant moindre que la plante est plus vigoureuse, équivaut ordinairement, pendant une nuit, au tiers ou au quart du volume du cactus". (Nebenher will ich hier bemerken, dass diese Angabe nur theilweise richtig ist. Wenn man irgend welche lebende Pflanzen oder Pflanzentheile, z. B. Zweige von Ligustrum vulgare, in einer Absorptionsröhre in reine Kohlensäure bringt, so erfolgt Anfangs stets eine Volumverminderung, welche jedoch in Folge innerer Athmung bald in das Gegentheil umschlägt.)

Anlässlich der Erörterung der Frage, ob von den Pflanzen auch das Wasser zerlegt werde, beschreibt SAUSSURE einen vier Mal mit dem gleichen Resultate wiederholten Versuch mit einem Stengelgliede von Cactus Opuntia, welches einen Rauminhalt von 15 C.-C. besass und nur mit seinem keilförmigen Ende in Wasser tauchend während 31 Tagen unter einer Glasglocke in atmosphärische Luft eingeschlossen u. Tags über dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Es erfolgte eine Vergrösserung des Luftvolumens um 69 C.-C., welche grösstentheils aus Sauerstoff (über

51 C.-C.) bestanden. S. hält diese Erscheinung für eine Folge der Austreibung der Luft aus den inneren Theilen der Versuchspflanze durch die Sonnenwärme. „Il faut observer, que les parties intérieures du cactus, en raison de son peu de surface et du défaut de porosité de son épiderme, ne sont point en contact immédiat avec le gaz oxygène, lorsque le soleil en a expulsé l'air libre qui s'y est introduit; elles sont à peu-près, après cette expulsion, dans les mêmes circonstances que, si on les soumettait à la distillation en vase clos, ou que si elles végétaient dans du gaz azote; elles forment en entier du gaz acide carbonique de leur propre substance". A. a. O. S. 234. Auf Grundlage directer Versuche, welche aber noch der Wiederholung bedürfen, glaube ich mich zur Annahme berechtigt, dass von den unter Wasser getauchten Spitzen eines Stengelgliedes von Cactus Opuntia durch innere Athmung Kohlensäure gebildet werde.

Die in vorliegender Abhandlung beschriebenen Versuche und Resultate möchte ich in Kürze in folgender Weise recapituliren:

1. Werden grüne Zweige von Holzpflanzen bei Lichtabschluss in einer begrenzten (von Quecksilber abgesperrten) sauerstoffhaltigen Atmosphäre eingeschlossen, so erfolgt anfänglich eine Verminderung, später aber und zwar noch vor dem völligen Verbrauche des vorhandenen Sauerstoffes in Folge innerer Athmung eine Vergrösserung des Gasvolumens.

2. Die Verminderung des Luftvolumens, welche erfolgt, wenn grüne Zweige bei schwacher Beleuchtung oder im Dunkeln in sauerstoffhaltiger Atmosphäre eingeschlossen werden, ist nicht wie beim Keimen ölreicher Samen durch Assimilation von Sauerstoff, sondern durch Absorption der bei der normalen Athmung gebildeten Kohlensäure bedingt.

3. Werden frische Pflanzentheile in einer mit Quecksilber abgesperrten Röhre in reine Kohlensäure gebracht, so erfolgt, entgegen der Angabe S's., Anfangs ebenfalls eine Verminderung, später aber, in Folge innerer Athmung, eine Vergrösserung des Gasvolumens.

4. Die Absorption von Kohlensäure durch frische Pflanzentheile ist nicht ausschliesslich durch den Zellsaft bedingt; es erfolgt dieselbe nämlich auch, ähnlich wie bei der Kohle, von Zweigen, welche früher bei 100°C. getrocknet wurden.

5. Werden frische grüne Triebe von Ligustrum vulgare unter ausgekochtem Wasser dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheiden sie viel mehr Sauerstoff ab, als der Luftmenge entspricht, welche in denselben vor dem Versuche enthalten war. Dieser Sauerstoff stammt zum grössten Theile aus Kohlensäure, welche sich von der Substanz der Versuchszweige in Folge innerer Athmung abgespalten hat. Bei längerer Versuchsdauer wird die Gasentwickelung immer langsamer und hört nach 3 bis 4 Tagen ganz auf, obwohl die Zweige noch frisch und gesund aussehen und die Lenticellen derselben (weisse Knoten aus rundlichen Zellen) in feuchter Luft sich bedeutend vergrössern. Werden diese Zweige dann abermals unter ausgekochtem Wasser insolirt, so entbinden dieselben nur Anfangs einige Gasblasen. Wenn die Versuche jedoch über eine Woche fortgesetzt werden, so bräunt sich die grüne Rinde und es entwickeln sich, in Folge von Buttersäuregährung, Kohlensäure und Wasserstoffgas. (Liebig's Ann. **185.** 248; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Spüljauchen-Reinigung und -Benutzung, von A. Müller. Vf. hält die Resultate der König'schen Versuche über Bachwasserrieselung für grundlegend für die Spüljauchenfrage. Man hat die verschiedenartigsten Erfolge mit der Bachwasserberieselung gesehen. In Schweden ist dieselbe im Allgemeinen unbefriedigend, weil das Wasser zu rein ist. Quellwasser zeigt sich weniger wirksam als Bachwasser, und man hat den Grund darin zu finden geglaubt, dass ersteres keinen Schlamm enthalte und zu kalt sei; der Grund dürfte Mangel an Sauerstoff sein, die Lüftung des Wassers ist das Wesentliche. In den älteren holländischen Poldern findet ein systematisches Auspumpen Statt. Das Wasser bleibt 13 bis 14 Zoll unter der Grasnarbe, und das überflüssige Wasser wird allmälig von Terrasse zu Terrasse in die Höhe gepumpt und zuletzt über den Deich entfernt. Sonst pflegt bei so nahem Grundwasser ein Sauerwerden des Bodens einzutreten. Verf. meint, dass in dem Polder ein Theil des Wassers zurücksickert und das Grundwasser sauerstoffreicher macht.

Früher glaubte man, der Schlamm sei das einzig Wirksame bei der Berieselung, allein die Versuche von König zeigen, dass auch die gelösten Stoffe düngend wirken. Es ist aber ein grosser Unterschied, ob die Pflanzen schlafen oder sich in Thätigkeit befinden. Zur Zeit ihrer grössten Thätigkeit, in der warmen und hellen Sommerzeit, zeige sich die grösste Ausnutzung des Wassers. Die Frage der Berieselung ist zur Zeit eine sehr wichtige und eng verknüpft mit der Frage, wie die städtischen Schmutzstoffe, die Spüljauche, „sewerage", unterzubringen u. zu verwerthen sei. Die für die Unterbringung sehr wichtige Selbstreinigung der Flüsse geht weniger durch chemisch-moleculare Processe vor sich, deren geringe Wirksamkeit von Frankland nachgewiesen und vom Vf. bestätigt wurde, als durch Thiere und Pflanzen. Sie ist wesentlich ein vitaler Process. Ein offenes Glas Spüljauche, im Laboratorium beobachtet, giebt nach einiger Zeit über einem am Boden befindlichen Schlamm ein einigermassen trinkbares Wasser — ebenso im Flusse. Man möge jedoch von der Selbstreinigung in der Praxis nicht so viel hoffen, wie Baumeister für Deutschland.

Eine Klippe der Berieselung sind die Effluvien der industriellen Etablissements; diese treten der vitalen Reinigung entgegen. In England ist die Quantität derselben bedeutender, die Flüsse kleiner als bei uns, darum weniger zur Selbstreinigung befähigt. Die vergiftete Spüljauche würde auch die Culturpflanzen vergiften.

Die künstliche Reinigung kann durch Fällung auf chemisch-technischem Wege oder durch Culturen auf landwirthschaftlichem Wege geschehen. Die erstere galt für zu theuer, doch ist man in England jetzt mehr dafür eingenommen, da die Berieselung dort meist schwer durchzuführen ist. Dem anderen Wege, dem der Berieselung, stellen sich in der Praxis grosse Schwierigkeiten entgegen. Der Schlamm besteht hauptsächlich aus festen Excrementen und Strassenkoth; es entsteht dadurch ein Schlick unter, um und auf den Pflanzen, der bald undurchdringlich ist, der alle Krankheitskeime in sich schliesst und für Vieh und Menschen gefährlich werden kann. Da es nöthig ist, dem Boden nach dem Berieseln wieder Sauerstoff zuzuführen, so würde die Berieselung eine intermittirende sein. Dieselbe sei im Sommer meist schwierig, allein im Winter, wenn das Wasser im Boden gefriert, nicht durchführbar. Man müsse die Spüljauche dann einfach mineralisiren oder wenigstens magaziniren, um sie später passend zu verwerthen. Es sei überhaupt die Aufgabe der Städte, für ein stets bereites Auslassventil zu sorgen, damit „ad libitum" gespült werden könne. — Vf. macht dann auf zwei neu erschienene Schriften über diesen Gegenstand aufmerksam: William Haywood, „Captain Livonurs pneumatic system of sewerage Report to the Streets-Comittee London, 1876" (als Manuscript gedruckt). Society of arts„Conference on the health und sewerage of towns. London, 1876." (Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876, Beil. S. 167.)

Untersuchungen über das Anilinschwarz, von R. Kayser. Das Anilinschwarz wurde nach drei verschiedenen Methoden dargestellt: 1. aus salzsaurem Anilin, chlorsaurem Kali u. Kupfervitriol; 2. aus salzsaurem Anilin, chlorsaurem Kali und vanadinsaurem Ammoniak; 3. aus salzs. Anilin, chlorsaurem Kali und freier Salzsäure.

In allen diesen Fällen wurde das salzsaure Salz einer Base von der Formel $C_{12}H_{10}N_2$ ClH erhalten, welches eine grüne Farbe besitzt, und bereits durch längeres Behandeln mit Wasser, jedoch weit leichter und schneller durch Erwärmen mit verdünnter Sodalösung seine Säure verliert, wobei die freie Base als violetbraunes Pulver übrig bleibt. Dieselbe besitzt die Formel $C_{12}H_{10}N_2$ und wurde Nigranilin genannt.

Bekanntlich wird beim Färben mit Anilinschwarz in der Praxis zuerst eine, der obigen Angabe entsprechende grüne Färbung der Stoffe erhalten, welche dann durch Behandeln mit Sodalösung in das eigentliche Anilinschwarz übergeht, und es ist klar, dass letztere Behandlung nichts weiter bewirken soll, als dem grünen Nigranilinsalze seine Säure zu entziehen. Wenn nun diese Zersetzung des Salzes keine vollständige gewesen ist, so bleibt ein Gemenge desselben mit freiem Nigranilin auf der Faser zurück, in welchem allmälig durch Luftfeuchtigkeit, vielleicht unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, diese Zersetzung und so das sogenannte Nachgrünen der mit Anilinschwarz gefärbten Stoffe bewirkt wird. Es ergiebt sich hieraus für die Praxis die Nothwendigkeit einer ge-

nügenden Sodapassage. Von grossem Interesse ist ferner die Rolle, welche bei der Bildung von Anilinschwarz die freie Säure spielt, von der sich herausgestellt hat, dass sie vorhanden sein muss, wenn überhaupt die Bildung von Anilinschwarz eintreten soll, da letzteres niemals in neutralen Lösungen dargestellt werden kann. Anilinschwarz, welches aus ferrocyanwasserstoffsaurem Anilin dargestellt wurde, zeigt ein von dem oben erwähnten abweichendes Verhalten, jedoch liess es sich bis jetzt noch nicht in einer für die genauere Untersuchung erforderlichen Reinheit darstellen. (Unters. üb. d. Anilinschwarz, Nürnberg 1876; Ind.-Bl. 13. 401.)

Ueber verzinktes Eisenblech, von J. Furch In England und Amerika ist das verzinkte Eisenblech derart in Schwung gekommen, dass es beinahe auffällt, wenn dort anderes Material verwendet wird. Als Beweis, wie viel verzinktes Eisen und Eisenblech in England verwendet wird, möge dienen, dass die älteste Fabrik in Birmingham jährlich über 9 Mill. Kilo verzinkte Waaren liefert. Die vielfach verbreitete Ansicht, dass das Verzinken nur ein wohlfeiler Ersatz für das Verzinnen sei, ist als durchaus irrig zu bezeichnen, denn was Dauerhaftigkeit und Widerstandsfähigkeit des verzinkten Eisenbleches gegen Feuchtigkeit und sonstige atmosphärische Einflüsse anbelangt, so ist dasselbe jedem anderen Materiale vorzuziehen.

Für das verzinkte Eisenblech ist der Umstand besonders wichtig, dass bei Oxydation des Zinks durch die Einflüsse der Luft sich eine auf ihm haftende Oxydhaut bildet, die einem dauerhaft schützenden Anstriche zu vergleichen ist und das Fortschreiten der Oxydation so sehr hemmt, dass eine äusserst dünne Zinkschicht Jahrzehnte lang der Zerstörung widersteht. Pettenkofer hat 27 Jahre lang an einem Zinkdache in München Beobachtungen angestellt, und diese ergaben, dass während dieser Zeit nur $^1/_4$ Loth per Quadratfuss = $^1/_{372}$ Linie Dicke von dem Zinkbleche durch den Regen fortgeführt wurde, ein Beweis, dass aus Zinkblech angefertigte Dächer nur sehr wenig durch Oxydation abgenutzt werden, sondern beinahe ausschliesslich nur dadurch, dass das Zinkblech in Folge seiner bedeutenden Ausdehnung und Zusammenziehung bei Temperaturwechsel sich wirft u. brüchig wird. Bei dem verzinkten Eisenbleche schützt dagegen der Zinküberzug vor den Einflüssen der Luft, während das Eisen wegen seiner äusserst geringen Ausdehnung und ungleich grösseren Widerstandsfähigkeit als Zink ein Brechen unmöglich macht. Hierbei ist nämlich zu beachten, dass die Festigkeit des gewalzten Eisens 9 Mal grösser ist als gewalztes Zink.

Aus diesem Verhältnisse folgt, dass mit dem verzinkten Eisenbleche bei demselben Gewichte und gleicher Widerstandsfähigkeit eine bei Weitem grössere Dachfläche gedeckt werden kann, als mit Zinkblech. Der Zinküberzug beträgt je nach der Verwendung für gewöhnliche Bleche im Minimum 1,5 Loth per Quadratfuss auf jeder Seite der Bleche, bis 2,5 Loth und darüber. Selbst jene 1,5 Loth würden indessen den angeführten Beobachtungen Pettenk. zufolge erst in $6 \times 27 = 162$ Jahren vollständig durch den Regen herabgeführt werden, und dann würde, wenn das Dach einen Anstrich erhielte, dasselbe noch Dienste leisten.

Es dürfte demnach auf alle Fälle der Schluss berechtigt erscheinen, dass Bedachungen aus verzinkten Eisenblechen im Verhältnisse zum Kostenaufwande die billigsten und dauerhaftesten sind, die es giebt. Rinnen aus verzinktem Eisenbleche, wenn dieselben nur gut gelöthet und genietet sind, unterliegen selten einer Reparatur und sind von sehr langer Dauer. Eisenblech findet jetzt in Oesterreich eine immer vielseitigere Verwendung und wird bereits von mehreren Fabriken in grossen Quantitäten erzeugt. Dasselbe stellt sich gegenwärtig um 10—15 p. c. billiger als Zinkblech und beinahe um 20 p. c. billiger als Weissblech.

Im vorigen Jahre wurde sowohl vom Stadtbauamte Wien und Prag die Verwendung des verzinkten Eisenbleches zu Dachrinnen, Dachsäumen und Zwischenrinnen bei allen öffentlichen Arbeiten angeordnet. (Der Metallarbeiter; Pharm. Centralh. 17. 254.)

Technische Notizen.

Ligny's Apparate zum Austrocknen feuchter Wohnungen. Vorliegendes System, welches von seinem Urheber bereits seit länger als 10 Jahren mit bestem Erfolge angewendet wird, umfasst die rasche Austrocknung sowohl von Neubauten, die man sofort zu beziehen wünscht, als auch von älteren Gebäuden, deren Erdgeschoss in Folge der vom Boden aus durchfeuchteten Mauern unbewohnbar geworden ist.

I. *Austrocknung neuer Gebäude.* Die hierzu dienliche Vorrichtung besteht:

1. aus einem Rollwagen, um den Apparat bequem und leicht nach allen Stellen des auszutrocknenden Raumes hinschaffen zu können;

2. aus einem auf diesem Wagen angeordneten Aschenbehälter;

3. aus einem rectangulären, 0,70 Mtr. langen, 0,40 Mtr. breiten und 0,40 Mtr. hohen eisernen Ofen mit Feuerrost, welcher mit Cokes gefüllt und mit einem als Reflector dienenden Schirme aus Schwarzblech versehen ist;

4. aus 6 ungefähr 1—1,25 Mtr. langen Blechröhren, welche sich nach Belieben verlängern lassen und vertical über dem Feuer dergestalt angeordnet sind, dass ihre trichterförmig erweiterten

unteren Enden beinahe den ganzen Ofen bedecken. Diese Röhren, welche sich beliebig nach dieser oder jener Richtung neigen und feststellen lassen, werden durch eiserne, an den Feuerrost befestigte Träger gehalten.

Ist der Apparat geheizt, so wird die kalte und feuchte Luft des Raumes, indem sie durch die Gluth streicht, ihrer Feuchtigkeit beraubt und sehr heiss gegen die Wände geworfen. Die Austrocknung vollzieht sich im Allgemeinen bei ganz oder halb offenen Fenstern, und die Zimmertemperatur beträgt doch noch 30—35°. Nöthigen Falls wird ein kleiner Ventilator in einer der Röhren angebracht, um eine grössere Menge heisser Luft auf einen Punkt zu dirigiren, oder um Stellen zu erreichen, denen der Apparat nicht nahe genug gebracht werden kann. Durch Vermehrung der Apparate geht die Operation um so geschwinder vor sich; ein Zimmer kann in 4 oder 5 Tagen, erforderlichen Falles noch schneller getrocknet werden.

II. *Austrocknung und Gesundmachung älterer Gebäude, welche von der Bodenfeuchtigkeit durchdrungen sind.* Man nimmt im Innern des Zimmers, das man aus sanitären Rücksichten austrocknen will, den Bewurf der Mauer an denjenigen Stellen, wo sie feucht oder mit Salpeter bedeckt ist, ganz hinweg und putzt alle Fugen bis zur halben Mauerdicke sorgfältig aus. Um allen Salpeter aufzulösen, besprengt man alsdann das nackte Gemäuer wiederholt mit Wasser, trocknet dasselbe nach jeder Waschung mit Hülfe des beschriebenen Apparates u. reinigt es mit groben Bürsten. Nachdem die Bruchsteine weder Feuchtigkeit noch Salpeter mehr enthalten, erwärmt man sie auf's Neue und tränkt sie unter Anwendung einer Bürste mit einer siedend heissen Mischung aus Leinöl, Harz, Bleiglätte und Paraffin, die nun begierig absorbirt wird. Man braucht von dieser Flüssigkeit im Allgemeinen 2 Kilo für 1 Quadratmtr. Diese Operation wiederholt man zwei, drei oder vier Mal, bis die absorbirte Menge dem entzogenen Wasserquantum gleich ist und der Bruchstein nichts mehr absorbirt. Das Ganze lässt man nun mehrere Tage lang trocknen. Nachdem man sich von der vollständigen Austrocknung überzeugt hat, werden die Fugen mit Portlantcement wieder verputzt. Dann wird der Mauerbewurf wieder hergestellt, jedoch nur von der Höhe des Fussgesimses, d. h. 10 Cm. vom Boden an. Für den Raum vom Boden bis zur Gesimshöhe dient eine Mischung von Erdharz, Pech und Theer, welche besser als der Cement, und ohne zu zerbröckeln, die Nägel, womit das Gesims befestigt wird, aufnimmt und den Vortheil darbietet, den Bewurf gegen die Bodenfeuchtigkeit zu isoliren.

Zwischenmauern sind auf beiden Seiten in der beschriebenen Weise zu behandeln, so dass ihr Sockel in seiner ganzen Dicke für die Feuchtigkeit undurchdringlich wird. Bei Facademauern nimmt Ligny diese Arbeit meistens nur auf der inneren Fläche vor, sieht aber darauf, dass der äussere Bewurf nicht bis auf den Boden reicht, und dass, soweit die Feuchtigkeit auf der äusseren Seite sich erstreckt hat, der Oelanstrich vermieden werde. Die Folge ist, dass die Einwirkung der äusseren Luft hinreicht, die Ausbreitung von Feuchtigkeit, sowie die Salpeterbildung zu verhindern. (Bull. de la Soc. d'Enc. [3] **3**, 289; Pol. J. **222**. 342.)

Werth verschiedener Metalle für 1 Kilogrm. in Franken. (Vergl. dens. Gegenstand 1875. 544.)

	Frkn.	Cent.		Frkn.	Cent.
Indium	29150	—	Silber	216	—
Vanadium	28680	—	Kobalt	90	—
Ruthenium	16600	—	Cadmium	68	—
Rhodium	8030	—	Wismuth	42	—
Palladium	7490	—	Natrium	37	50
Uranium	6610	—	Nickel	28	50
Osmium	3730	—	Quecksilber	17	25
Iridium	3643	—	Antimon	4	07
Gold	3459	—	Zinn	3	75
Platin	1322	—	Kupfer	2	85
Thallium	1215	—	Arsenik	1	65
Chrom	666	—	Zink	1	20
Magnesium	543	—	Blei	0	77
Kalium	264	—	Eisen	0	22

(B.- und Hüttenm.-Ztg. **35**. 410.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 11. **Chemisches Central-Blatt.** 14. März 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Jeannel, Ueber den *Einfluss der Schallschwingungen auf das Radiometer*. (Poggend. Ann. **159**. 667.)

Fel. Auerbach, Untersuchungen über die *Natur des Vocalklanges*. (Poggend. Ann. Suppl. **8**. 177.)

H. W. Vogel, Ueber die *Photographie der Töne*. (Pogg. Ann. **159**. 661.)

R. Wiedemann, Beiträge zur *Geschichte der Naturwissenschaften* bei den Arabern. (Pogg. Ann. **159**. 656.)

Al. J. Ellis, Ueber Sonreck's *Theorie der Schwingungserregung* und der Bewegung der Luftsäule in offenen und gedeckten Pfeifen. (Pogg. Ann. **159**. 664.)

R. W. Sonreck, Bemerkung zu vorstehender Mittheilung. (Pogg. Ann. **159**. 666.)

L. Boltzmann, Ueber die *Aufstellung und Integration der Gleichungen*, welche die *Molecularbewegung in Gasen* bestimmen. In dieser Abhandlung wird zuerst der möglichst ausführliche und streng durchgeführte Beweis geliefert, dass das von ihm schon früher für die Zustandsvertheilung in einem äusseren Kräften unterworfenen ruhenden Gase gefundene Gesetz in der That ein mögliches, und dann, dass es das einzig mögliche ist. Hierauf wird eine Reihe von Formeln entwickelt, welche der Zustandsvertheilung in einem solchen Gase entsprechen, sobald sichtbare Massenbewegung in demselben vorhanden ist. (Wien. Anz. 1876. 204.)

E. Lommel, Ueber die *Interferenz des gebeugten Lichtes*. (Pogg. Ann. Suppl. **8**. 225.)

C. Schneider, *Normalaräometer* nach Hirsch und Zorn. Vf. hat sich von W. J. Rohrbeck in Berlin nach Hirsch's Angaben (Prüfung der Arzneimittel S. 11—13) ein Gewichtsaräometer fertigen lassen und damit vergleichende Versuche über vier verschiedene Gewichtsaräometer des Nicholson'schen Principes angestellt. Er ist hierdurch zu der Ueberzeugung gelangt, dass dem Hirsch-Zorn'schen Normalaräometer der erste Platz unter allen bis jetzt existirenden Instrumenten zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Flüssigkeiten einzuräumen ist. (Arch. Pharm. [3] **10**. 38.)

2. Allgemeine Chemie.

M. Tessari, Plan zu einem auf modernen Principien basirten *chemischen Unterrichte an höheren Realschulen*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 85.)

J. G. Boguski und **N. Kajander**, Ueber die *Geschwindigkeit der chemischen Reaction*. 2. Mitth. Die Fortsetzung der von den Vff. früher begonnenen Versuche führt zu dem Resultate, dass bei der Einwirkung verschiedener Säuren von gleicher Concentration auf Marmor die Schnelligkeit der Kohlensäureentwickelung in umgekehrtem Verhältnisse zum Molecargewichte der entsprechenden Säure steht. Dies gilt zunächst nur für die drei

Säuren, auf welche sich die Beobachtungen bezogen: Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Salpetersäure. (Ber. Chem. Ges. 10. 34.)

J. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*: 23. Ueber *Zinn*. Folgendes sind die Resultate, welche sich auf Sn = 118 beziehen und für die mittlere Temperatur von etwa 18° gelten.

Wärmetönung beim Lösen der Verbindungen in Wasser.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
$(SnCl_4,Aq)$	29920c	Wasserfreies Zinnchlorid.
$(SnCl_6K_2,Aq)$	— 3380	Kaliumzinnchlorid.
$(SnCl_2,Aq)$	+ 350	Wasserfreies Zinnchlorür.
$(SnCl_2.2H_2O,Aq)$	— 5370	Krystall. wasserhaltiges Zinnchlorür.

Bildungswärme der Chloride und Oxyde des Zinns.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
(Sn,Cl_2)	80790c	Bildung der wasserfreien Chloride aus Metall und Chlorgas.
(Sn,Cl_4)	127240	
(Sn,O,H_2O)	68090	Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasser.
$(Sn,O_2,2H_2O)$	133490	
$(SnCl_2,2H_2O)$	5720	Kryst. Zinnchlorürhydrat.
$(SnCl_4,2KCl)$	24160	Kryst. Kaliumzinnchlorid.
$(SnO_2H_2,2HClAq)$	2770	Neutralisationswärme der Oxyde für Chlorwasserstoffsäure.
$(SnO_4H_4,4HClAq)$	3110	
$(SnO_2H_2,2NaOHAq)$	215	Neutralisationswärme der Oxyde für Natronhydrat.
$(SnO_4H_4,4NaOHAq)$	9560	
(Sn,Cl_2,Aq)	81140	Wässerige Lösungen der Chloride aus Metall, Chlor und Wasser gebildet.
(Sn,Cl_4,Aq)	157160	
$(SnCl_4Aq,2KClAq)$	— 250	Reaction von Zinnchlorid auf Kaliumchlorid in wässeriger Lösung.

Die Affinität des Zinns ist sowohl für Sauerstoff als für Chlor sehr gross, aber durchgehend grösser für den letzteren als für den ersteren Körper. Die Bildung des Zinnoxydulhydrates aus Metall, Sauerstoff und Wasser wird von einer Wärmeentwickelung begleitet, die derjenigen gleich ist, welche die Bildung des Eisenoxydulhydrates und diejenige des Wassers begleitet. Es ist nämlich:

$$(Sn,O,H_2O) = 68090^c\,,\ (Fe,O,H_2O) = 68280^c\,,\ (H_2,O) = 68360^c\,.$$

Der letzte Werth gilt für flüssiges Wasser. Wollte man die Bildungswärme des starren Wassers mit den anderen Grössen vergleichen, so müsste die Zahl 68360 um 1440c vermehrt, aber zugleich um die Condensationswärme des Wasserstoffes vermindert werden. Die Affinität des Zinns zum Sauerstoffe ist um 2410c grösser als diejenige des Cadmiums, dagegen um 14590c kleiner als diejenige des Zinks. Die Affinität des Zinns zum Sauerstoff ist mit der Bildung des Oxyduls bei Weitem nicht befriedigt; ein zweites Sauerstoffatom wird mit Begierde aufgenommen, indem die Oxydation des Oxydulhydrates zu Oxydhydrat eine Wärmeentwickelung von 65400c giebt; es ist nämlich

$$(Sn,O_2,2H_2O) = 133490^c\,.$$

Die Affinität des Zinnoxyduls zum Sauerstoff ist grösser als diejenige des Eisenoxydulhydrates, indem 2 Mol. Eisenoxydulhydrat 1 Atom Sauerstoff unter einer Wärmeentwickelung von 54570c aufnehmen. Die beiden Oxyde des Zinns zeigen keine grosse Affinität, weder gegen Säuren noch gegen Basen; die Neutralisationswärme des Oxyduls gegen Chlorwasserstoffsäure beträgt nur 2770c und diejenige des Zinnoxydes gegen Natron nur 9560c. Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass das Zinn weder in schwach sauren noch alkalischen Flüssigkeiten das Wasser in merklichem Grade zersetzt; es ist z. B.

$$(Sn,O,2HClAq) - (H_2,O) = 70860 - 68360 = 2500^c\,.$$

Die Reduction des Wassers durch Zinn und sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure würde demnach nur 2500c geben, und die Reaction ist deshalb äusserst schwach; die Wärmeentwickelung wächst aber mit der Concentration der Säure und damit auch die Schnelligkeit der Zersetzung.

Eben diese schwache Wirkung des Zinns auf die verdünnten Säuren ist die Ursache, weshalb das Zinn ein geeignetes Reductionsmittel für viele organische Körper ist; denn die Oxydation des Zinns geschieht dann auf Kosten des leichter als Wasser reductiblen organischen Körpers. Bei der Anwendung von Zink, Eisen und selbst von Cadmium wird die Oxydation stets gleichzeitig auf Kosten des Wassers geschehen, denn diesen Processen entsprechen bezugsweise 34200, 21310 und 17610c (Journ. prakt. Chem. [N.F.] 11. 429), während beim Zinn nur 2500c durch die Reduction des Wassers entwickelt werden. Wie scharf die Grenze der Wasserzersetzung von der Wärmetönung bestimmt wird, zeigt sich ebenfalls beim Thallium, welches mit Schwefelsäure, nicht aber mit Chlorwasserstoffsäure die Wasserzersetzung zeigt; es ist nämlich nach des Vfs. publicirten Resultaten:

$$(Tl_2,O,2HClAq) - (H_2,O) = 66680 - 68360 = -1680^c$$
$$(Tl_2,O,SO_3Aq) - (H_2,O) = 70290 - 68360 = +1930$$

Die Bildungswärme des wasserfreien Zinnchlorürs ist derjenigen des Eisenchlorürs, des Quecksilberchlorürs und des Bleichlorides fast ganz gleich; es ist nämlich

$$(Sn,Cl_2) = 80790^c \qquad (Hg_2,Cl_2) = 82550^c$$
$$(Fe,Cl_2 = 82050 \qquad (Pb,Cl_2) = 82770$$

dagegen ist das Verhalten dieser Chlorverbindungen gegen Wasser höchst verschieden, indem die Wärmetönung beim Auflösen in Wasser für Zinnchlorür + 350c, für Eisenchlorür +17900c und für Bleichlorid —6800c beträgt; für Quecksilberchlorür ist sie unbekannt. Die drei erstgenannten Metalle haben eine höhere Chlorverbindung: $SnCl_4$, Fe_2Cl_6 u. $HgCl_2$. Da Vf. die Bildungswärme dieser wasserfreien Verbindungen publicirt hat, so kann man die Zahlen mit einander vergleichen, es zeigt sich dann:

$$(Fe_2,Cl_6) = 192060 = 3.64020^c$$
$$(Sn,Cl_4) = 127240 = 2.63620$$
$$(Hg,Cl_2) = 63160 = 1.63160.$$

Es verhält sich demnach die Bildungswärme dieser drei Verbindungen wie 3:2:1; aber die Anzahl der Chlormoleküle im Molekül verhalten sich ebenfalls wie 3:2:1, und es resultirt demnach, dass bei der Bildung von Eisen-, Zinn- und Quecksilberchlorid für gleiche Chlormenge eine gleich grosse Wärmeentwickelung Statt findet. Die drei Metalle Eisen, Zinn und Quecksilber verhalten sich in thermischer Beziehung in ganz gleicher Weise gegen Chlor. Jedes dieser Metalle bildet zwei Verbindungen mit Chlor; die niederen Chlorverbindungen $FeCl_2$, $SnCl_2$ und Hg_2Cl_2 entsprechen ebenso wenig wie die höheren Verbindungen Fe_2Cl_6, $SnCl_4$ und $HgCl_2$ einer gemeinschaftlichen Formel; aber doch bilden sich die Chlorüre dieser drei Metalle unter einer gleich grossen Wärmeentwickelung, die für jedes Mol. Chlor im Mittel 81800c beträgt, und ebenso ist die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Chloride dieser drei Metalle gleich gross für dieselbe Chlormenge, und zwar für jedes Mol. Chlor im Mittel 63600c. Man darf daraus wohl schliessen, dass im Chlorid die Bindung der Chloratome von gleicher Art ist, und dass das Chlorid nicht aus Chlorür und Chlor zusammengesetzt ist.

Das Chlor tritt in diesen Chlorüren mit einer Wärmeentwickelung von 81800c, in den Chloriden mit 63600c pro Molekül auf; nun ist aber die Differenz dieser beiden Werthe 18200c, eben dieselbe Grösse, die Vf. sehr oft als thermochemische Constante nachgewiesen hat. Ferner darf man nicht ausser Acht lassen, dass

$$8.800^c = 9.9089^c \qquad 63600 = 7.9086^c$$

ist, und dass demnach auch die absolute Wärmeentwickelung des Chlors in den beiden Gruppen dieselbe Constante erkennen lässt, denn es ist $^1/_2 . 18200 = 9100$.

Es wäre interessant zu untersuchen, ob andere Metalle, die sich in mehreren Verhältnissen mit Chlor verbinden, ein ähnliches Verhalten zeigen; leider ist die Untersuchung bis jetzt nur für die beiden Chlorverbindungen des Kupfers durchgeführt. Die Wärmeentwickelung beträgt für's Chlorür 65750c und für's Chlorid 51630c für jedes Molekül Chlor; die absolute Wärmeentwickelung ist demnach bedeutend geringer als oben; nun aber verhält sich

$$81800:63600 = 1,286:1 \qquad 65750:51630 = 1,274:1,$$

und es steht demnach die Wärmeentwickelung des Chlorides und des Chlorürs des Kupfers in demselben Verhältnisse wie diejenige der Chloride und Chlorüre des Zinns, Eisens und Quecksilbers. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 14. 429.)

A. Basarow, *Vorlesungsversuch über Torpedos.* (Ber. Chem. Ges. 10. 25.)

4. Organische Chemie.

A. Etard, *Einwirkung von Chlorochromsäure auf organische Substanzen.* Die Umwandlung der Chlorochromsäure in Salzsäure und Chromsäure bei Berührung mit Wasser zeigt, dass dieselbe chlorirend und oxydirend wirken kann. Es schien daher interessant,

ihre Einwirkung auf verschiedene organische Substanzen, besonders auf Kohlenwasserstoffe, zu studiren. *Toluol* wird lebhaft angegriffen; die Hitze steigt leicht bis zur Entzündung. 200 Grm. Toluol und 50 Grm. der Säure wurden gut abgekühlt und nach 10stündiger Einwirkung mit Wasser behandelt: Hierbei entstanden Chromchlorid und ein Oel, welches nach der Destillation ein zwischen 176—180° siedendes Product zurücklässt. Dieses Oel ist ein Gemenge von Bittermandelöl und Benzylchlorür. Es ist beachtenswerth, dass bei dieser Reaction das Chlor der Chlorochromsäure mit flüssigem und kaltem Toluol einen Körper giebt, welcher durch Einwirkung von freiem Chlor erst bei 111° entsteht. Unter den Bedingungen, bei welchen das Chlor gechlorte Toluole geben würde, bildet sich das isomere Benzylchlorür. — *Hexylwasserstoff* aus Petroleum giebt mit Chlorochromsäure eine geringe Menge einer Säure, welche den charakteristischen Geruch der höheren Glieder der Fettsäuren besitzt. Die Ausbeute war zu gering, um eine Analyse zu gestatten. Das unlösliche Oel, welches hierbei entsteht, besitzt einen aromatischen Geruch, ist leichter als Wasser, siedet bei 145—150°, ist durch Chromsäure oxydirbar u. durch ammoniakalisches Silber reducirbar. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_{11}OCl$. Die Ausbeute ist gering. — *Eisessig* mit Chlorochromsäure behandelt giebt ein Salz, welches im reflectirten Lichte dunkelgrün, im durchscheinenden gelblich erscheint, leicht krystallisirt und Chrom in seinen beiden Formen, als Säure und als Base, enthält. Die grüne Lösung des Salzes ist sauer und giebt mit salpetersaurem Silber einen rothen Niederschlag von Silberdichromat. Kali, in zur Neutralisation ungenügender Menge hinzugefügt, giebt Krystalle von Kaliumdichromat. Immer bleibt ein grünes Chromsalz in Lösung. Die Analyse des krystallisirten Salzes ergab die Formel $Cr_2O_7.2[Cr_2(C_2H_3O_2)_5]8H_2O$. Ein Salz von dieser Formel muss mit salpetersaurem Silber Silberdichromat geben, was in der That der Fall ist, und ausserdem 2 Mol. Chromacetonitrat: $Cr_2O_7Ag_2 + 2Cr_2(NO_3)(C_2H_3O_2)_5$. Mit Kali muss es sich in Kaliumdichromat und basisches Chromacetat spalten. Bei dieser Reaction entsteht kein Acetylchlorür: der grösste Theil des Chlors der Chlorochromsäure wird frei und entwickelt sich in reichlichen Mengen aus dem Apparate; der andere Theil bildet grünes Chromchlorid. (C. r. **84.** 127.)

A. Wischnegradsky, Ueber das *Amylen.* Das bei 25° siedende Amylen von Flavitzky ist ein Gemisch zweier isomeren Kohlenwasserstoffe. Behandelt man nämlich das Jodür des Gährungsamylalkohols (Drehungsvermögen + 2,9°) mit weingeistiger Kalilauge, so wird ein Kohlenwasserstoff von nicht constantem Siedepunkte (23—27°) erhalten. Beim Schütteln mit Schwefelsäure (in der Kälte) geht circa ein Drittel von ihm in Lösung über, während ein bei 21—22° siedendes Amylen zurückbleibt. Dieses letztere ist Vf. für reines Isopropyläthylen, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CH = CH_2$, zu halten geneigt, da aus einigen bis jetzt bekannten Thatsachen geschlossen werden kann, dass die Eigenschaft sich leicht mit Schwefelsäure zu verbinden, nur denjenigen Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe zukommt, in denen wenigstens das eine von den doppelt verbundenen Kohlenatomen nicht hydrogenisirt ist. Anscheinend derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch aus dem optisch relativ inactiven Amyljodür (Rotationsvermögen + 0,3°), welches aus dem bei der Behandlung des Jodürs des Gährungsamylalkoholes mit weingeistiger Kalilauge neben Amylen (Siedep. 23—27°) sich bildenden Amyläthyloxyd erhalten wird. Er siedet constant bei 21,5—22° und verhält sich gegen Schwefelsäure (in der Kälte) beinahe absolut indifferent (von 60 Cubik-Millimtr. gingen nur 3 in Lösung über.) (Ber. Chem. Ges. **19.** 81.)

A. Bielohoubek, Darstellung von *Methylpropylcarbinol.* (Wien. Sitzungsber. **74.** 80; C.-Bl. 1876. 533.)

O. Völker und **A. Bielohoubek,** Versuche zur *Darstellung von Propylenglykol.* (Wien. Sitzungsber. **74.** 78; C.-Bl. 1876. 533.)

A. Butlerow hat mehr als 2 Kgrm. *reinen tertiären Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol)* in krystallinischem Zustande gewonnen, dessen Schmelzpunkt —12°, Siedep. 102 bis 104° ist. Dieser Alkohol ist durch Einwirkung von Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 auf je 1 Vol. H_2O) auf 5 Kilogrm. des käuflichen Amylens (aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin) hergestellt worden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 81.)

A. Müntz und **E. Aubin,** Ueber die *optischen Eigenschaften des Mannits.* (C. r. **84.** 126.)

M. Herez, Ueber das *Verhalten einiger Ketone zu Oxydationsmitteln.* In dieser Arbeit giebt Vf. zuvörderst eine ausführliche Mittheilung der früher (1875. 659) beschriebenen Versuche über die Oxydation des Dimethylketons und des Methylpropylketons, woran sich weitere Mittheilungen über das Butyron, Capron und Palmiton anschliessen. Die Oxydationsmittel waren auch hier wieder Chromsäure, übermangansaures Kalium, Silberoxyd u. Brom. Wie dort bereits bemerkt, hat sich auch hier ergeben, dass im Allgemeinen die Popoff'sche Regel, so lange es sich um die Oxydationen von Ketonen normaler Säuren handelt, in der Weise zutreffend ist, dass das kohlenstoffärmere Alkoholradical mit der CO-Gruppe verbunden bleibt, und durch Anlagerung einer OH-Gruppe die eine Fettsäure liefert, indess aus dem kohlenstoffreicheren Alkoholradical des oxydirten Ketons die zweite

Fettsäure hervorgeht. Unzweifelhaft erscheint es indess, dass die Wirkung was immer für welcher Oxydationsmittel sich nicht auf die Bildung von nur zwei Säuren beschränkt, sondern dass selbst dann, wenn noch unverändertes Keton vorhanden ist, eine weitere Oxydation der gebildeten primären Oxydationsproducte Platz greift. In allen Fällen konnte das Endproduct jeder Oxydation organischer Körper, Kohlensäure, nachgewiesen werden, und liessen auch die Silberbestimmungen des erhaltenen Salzgemisches stets die Deutung zu, dass von den nach der Popoff'schen Regel zu erwartenden kohlenstoffreichsten Fettsäuren angefangen, alle niedrigeren homologen Glieder entstanden waren.

Entgegen der Angabe von Chapman und W. Thorp (1867. 742) wie auch Popoff (Ann. Chem. **161**. 291 Note), dass die *fetten Säuren, mit Kaliumdichromat u. Schwefels.* behandelt, nicht oder nur spurenweise angegriffen werden, kann Vf ausdrücklich angeben, dass beim Zusammenkommen eines fettsauren Salzes mit einer, überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Kaliumdichromatlösung sofort die Oxydation der frei werdenden Fettsäure beginnt, und hat er sich von dem Zutreffen dieser Erscheinung durch besondere Versuche mit den Kaliumsalzen der Capron-, Valerian-, Butter- und Propionsäure überzeugt. Stets konnte er die Bildung von Kohlensäure beobachten, und waren den Analysen der dargestellten Silbersalze zufolge die zwischen dem Endproducte der Oxydation und der Muttersubstanz liegenden intermediären Glieder der homologen Reihe gebildet worden.

Bezüglich der Oxydation der kohlenstoffreicheren Ketone ist darauf aufmerksam zu machen, dass dieselbe um so schwieriger und unvollständiger ist, je höher das angewandte Keton in der Reihe steht, u. speciell darauf hinzuweisen, dass die Oxydationen des Ketons der Palmitinsäure so abweichende Resultate ergeben haben, dass die Vermuthung nahe liegt, dass die Palmitinsäure nicht den normalen Säuren zuzuzählen ist; indem, diesen Fall vorausgesetzt, die Oxydation des Palmitons Palmitinsäure und die noch nicht bekannte Säure $C_{15}H_{30}O_2$ hätte liefern müssen. (Wien. Sitzungsber. **74**. 237.)

W. Knecht, Ueber das *Acetylamin*. Diese, von Natanson durch trockne Destillation der von ihm aus Aethylenchlorid und wässerigem Ammoniak erhaltenen Ammoniumbase gewonnene, merkwürdige Substanz hat Vf. darzustellen versucht. Auf Grund vollständiger Analysen sowie der Dampfdichtebestimmung hatte Natanson diesem Körper die Formel C_2H_5N ertheilt, welche man weiter in $C_2H_3—NH_2$ oder $NH<\!\!>C_2H_4$ hätte auflösen können. Auf jeden Fall musste es höchst auffällig erscheinen, dass ein Körper von so einfacher Zusammensetzung den von Natanson beobachteten hohen Siedepunkt 218° C. zeigen sollte, während das nur durch eine Differenz von H_2 in seiner Zusammensetzung von ihm unterschiedene Aethylamin bei mässiger Zimmerwärme gasförmig ist. (Siedep. 18° C.) Dem Vf. ist es nicht gelungen, Natanson's Angaben zu bestätigen, obwohl er genau nach dessen Vorschrift arbeitete. Das durch trockene Destillation gewonnene basische Oel ging zwar bei der Darstellung ungefähr zwischen 200 und 230° über, aber als es, von dem reichlich gebildeten Ammoniak befreit und getrocknet, nochmals rectificirt wurde, zeigte es sich, dass dasselbe eines constanten Siedepunktes völlig entbehrte; es begann schon bei ca. 120° zu sieden, während der Siedepunkt schliesslich weit über 300° stieg. Dabei bräunte es sich und gab Ammoniak aus. Je öfter es rectificirt wurde, desto mehr schrumpften die um 220° siedenden Antheile zusammen, und bald ging nur ein äusserst geringer Theil des Ganzen bei sehr rasch steigendem Thermometer zwischen 200 und 230° über. Es ist danach wohl sehr wahrscheinlich, dass das von Natanson für einheitlich gehaltene Product eine complicirte Mischung von Basen war, welche wohl jedenfalls den Producten der Einwirknng des Ammoniaks auf das Aethylenbromid nahe stehen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 88.)

G. Mazzara. *Dichlorkresol*, nach Henry durch Einwirkung von PCl_5 auf Salicylaldehyd dargestellt, giebt nach dem Verf. beim Behandeln mit Kaliumalkoholat kein Aethylderivat, sondern es wird Salicylaldehyd regenerirt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 82.)

Paternò und **Spica**, Ueber *Cumophenol*. Die Vff. haben mittels Cumol aus Cuminsäure (Isopropylbenzol) das Cumophenol, $C_6H_4<^{C_3H_7}_{OH}$, dargestellt, indem sie 1 Thl. Kaliumcumylsulphat mit 2 Thln. Kaliumhydrat schmolzen und die gebildete Verbindung in der üblichen Weise auszogen und reinigten. Es ist rathsam zu jeder Schmelzung nicht über 150 Grm. des Gemisches zu verwenden. Es wurde 44 p. c. des Cumols an Cumophenol erhalten. Letzteres schmilzt bei 61° und ist zur sog. Ueberschmelzung geneigt, hat nur schwachen Phenolgeruch und verändert sich allmälig an der Luft und am Lichte. Es siedet bei 228—229° (corr.) bei 758 Mmtr. — Methylcumophenat, $C_6H_4<^{C_3H_7}_{O.CH_3}$, wurde erhalten, indem man eine methylalkoholische Lösung von Cumophenol und Jodmethyl am Rückflusskühler mit Kalihydrat kochen liess. Es ist ein stark lichtbrechendes Liquidum von Anisgeruch, siedet bei 213 bis 214° (corr.) bei 758 Mmtr. und hat ein spec. Gewicht von 0,962 bei 0°. Bei Oxydation mit Chromsäuremischung scheint es Anissäure entstehen zu lassen. — Cumylacetat, $C_9H_{11}O.C_2H_3O$, aus Cumophenol und Chloracetyl erhalten, siedet bei 244° bei 756 Mmtr. (corr.) und hat bei 0° ein spec. Gew. von 1,026. — Die Vff. sind mit einer analogen Umwandlung des normalen Propylbenzols beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 83.)

C. Liebermann, Zur *Constitution des Oxythymochinons*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 77.)

G. Mazzara, Einwirkung von *Salpetersäure auf Salicylaldehyd*. Lässt man Salicylaldehyd ½ Stunde lang mit drei Theilen etwa 40procentiger Salpetersäure kochen, so erhält man ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel, welches beim Kochen mit Bariumcarbonat zwei verschiedene Bariumnitrosalicylüre liefert. Zuerst krystallisiren rothgelbe Prismen, $2H_2O$ enthaltend, welche einen bei 105—107° schmelzenden, in kleinen, gelben Prismen krystallisirenden Nitrosalicylaldehyd liefern. Das zuletzt anschiessende Bariumderivat enthält dagegen $6H_2O$ und liefert kleine Nadeln eines erst bei 123—125° schmelzenden Nitrosalicylaldehyds (Ber. Chem. Ges. **10**. 82.)

Br. Radziscewski, Untersuchungen über *Hydrobenzamid, Amarin und Lophin*. 1. Mitth.: das *Leuchten des Lophins*. In dieser Abhandlung bespricht Verf. die Umstände, unter welchen das Lophin (sowie auch das Hydrobenzamid und das Amarin) die Erscheinung des Leuchtens zeigt. Dieselbe erfolgt, wenn Kali in Alkohol gelöst und Luft auf den Körper einwirkt. Sie ist mit einer langsamen Zersetzung verknüpft, welche in einer Oxydation besteht. Das Lophin zersetzt sich hierbei nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{16}N_2 + 4H_2O + O_2 = 3C_7H_6O_2 + NH_3.$$

(Ber. Chem. Ges. **10**. 70.)

Bei weiterer Fortsetzung dieser Versuche hat Vf. gefunden, dass auch noch eine Reihe anderer Körper dieselbe Erscheinung zeigen, nämlich der Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$, der Metaldehyd, $(C_2H_4O)_n$, das Aldehydammoniak, $C_2H_4.NH_3.OH$, das Furfurin, $C_{15}H_{12}O_2N_2$, das Hydroanisamid, $C_{24}H_{24}O_2N_2$, das Anisidin, $C_{24}H_{24}O_2N_2$, das Hydrocinnamid, $C_{27}H_{24}N_2$ und das Hydrocuminamid. Alle diese Körper sind ihrer chemischen Natur nach polymerisirte Aldehyde oder Verbindungen des Ammoniaks mit Aldehyden. Die ersteren spalten sich leicht in ihre ursprünglichen Aldehyde, die zweiten nehmen unter dem Einflusse von Kali die Elemente des Wassers auf und geben damit die entsprechenden Aldehyde und Ammoniak. Aus allen diesen Versuchen folgt, dass die Ursache des Leuchtens immer in einer langsamen Oxydation nascirender Aldehyde innerhalb einer alkalischen Flüssigkeit beruht. (C. r. **84**. 305.)

W. Michler und **Ch. Dupertuis**, *Synthese von Ketonen aus Dimethylanilin*. Erhitzt man Dimethylanilin fast bis zum Kochen unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorkohlenoxyd, so wird letzteres vollständig absorbirt. Wenn kein Gas mehr aufgenommen wird, entfernt man das noch vorhandene Dimethylanilin mit Salzsäure und krystallisirt das Reactionsproduct aus heissem Alkohole um. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich die für das *Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol* (Michler 1876. 549) charakteristischen Krystalle aus, welche bei 122° schmelzen. Zur Darstellung von *Tetramethyldiamidobenzophenon*, $\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}>CO$, wurde eine abgewogene Menge Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorkohlenoxyd behandelt, bis die Gewichtszunahme die theoretische war, welche die Bildung der Base erfordert. Die aus dem Rohproducte gewonnene reine Base gab Krystalle mit dem Schmelzpunkte 179°. Mit nascirendem Wasserstoffe (Natriumamalgam) behandelt, ging sie in das entsprechende Benzhydrol, $\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}>CHOH$, über, welches ebenfalls basische Eigenschaften zeigt. Es ist ein farbloser Körper, welcher sich in Aether und Alkohol, sowie in Eisessig mit intensiv blauer Farbe löst, die auf Zusatz eines Alkalis wieder verschwindet. — Durch *Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin* wurde ein Körper erhalten, welcher nach Formel und Bildungsweise als *Dimethylamidodibenzoylbenzol*, $\begin{matrix}CO.C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{matrix}>C_6H_3N(CH_3)_2$, anzusprechen ist. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in prachtvollen Krystallen, welche bei 55° schmelzen. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + 2C_6H_5COCl = 2HCl + C_6H_5.CO.C_6H_3N(CH_3)_2.CO.C_6H_5.$$

(Ber. Chem. Ges. **9**. 1899.)

G. Papasogli, Ueber *einige Derivate des Terpentinöles*. Wird Terpentinöl, unter öfterem Umschütteln mit atmosphärischer Luft, Monate lang mit Natrium in Berührung gelassen, so verwandelt sich letzteres in das Salz einer eigenthümlichen Säure, welche durch doppelte Umsetzung an andere Metalle gebunden werden kann. Vf. hat die Säure aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Sie ist krystallinisch, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser löslich und schmilzt gegen 97°. Analysen sind nicht ausgeführt worden. — Demselben Autor ist es nicht gelungen, aus Tetrabromtereben, $C_{10}H_{12}Br_4$, das Brom durch Natrium abzuscheiden. Letzteres wirkt nur sehr unvollständig und langsam auf die Bromverbindung ein. — Aus krystallisirtem $C_{10}H_{16}HCl$ wurde durch Einwirkung von Chlor bis zu anfangender Schmelzung die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl,HCl$ dargestellt, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei etwa 107° schmilzt. — Der Schmelzpunkt des Bromwasserstoff-Terpentinöls, $C_{10}H_{16}HBr$, wurde zu 80° bestimmt. — Verf. ist der Ansicht, dass diejenigen Wirkungen des Terpentinöls, welche man bis jetzt als auf Ozonbildung beruhend betrachtet

habe, vielmehr der Bildung von Oxyden des Stickstoffs zuzuschreiben seien. Die Bildung dieser Oxyde werde dadurch begünstigt, dass Stickstoff und Sauerstoff von Terpentinöl in grosser Menge absorbirt werden. Durch Phosphor erzeugtes und mit Wasser und Kalilauge gewaschenes Ozon werde durch Terpentinöl vielmehr zerstört. (Ber. Chem. Ges. **10.** 84.)

J. de Montgolfier, Ueber den *Patchoulicampher*. Aus dem Patchouliöl scheiden sich mit der Zeit Krystalle aus, welche unter dem Namen Patchoulicampher bekannt sind. Diese sind regelmässige hexagonale Prismen oder Pyramiden. Dünne Schnitte derselben senkrecht zur Axe zeigen unter dem Mikroskope Polarisationserscheinungen, welche Verf. genau beschreibt, der Campher schmilzt bei 59° und kann dann lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben. Nach Gal hat er die Zusammensetzung $C_{20}H_{28}O_2$ und der hiervon derivirende Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{28}$. Nach dem Vf. entspricht die Zusammensetzung der Formel $C_{30}H_{26}O_2$, und der Patchoulicampher gehört demnach dem Typus der Hydrate an, welche von den Kohlenwasserstoffen $(C_{10}H_8)_n$ deriviren. Auf das Verhalten des Körpers zu Salzsäure und Salpetersäure sei hiermit verwiesen. (C. r. **84.** 88.)

R. Struve, Ueber *Phenanthrenderivate:* Dinitrodiphensäure, Diamidodiphenyl. (Ber. Chem. Ges. **10.** 75.)

N. Zinin, Ueber *Isolepiden*. Dieses entsteht als Hauptproduct neben dem blätterförmigen Oxylepiden bei der trockenen Destillation von Oxylepiden. Diese Verbindung liefert unter dem Einflusse von Zink und Essigsäure Dihydroisolepiden und bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung Tetrahydroisolepiden. Durch Chromsäure wird Isolepiden in essigsaurer Lösung zuerst in Oxyisolepiden und alsdann in Benzophenon übergeführt. Diese Oxydationsproducte werden stets von Benzoësäure und Benzil begleitet. Die Hydrogenisationsproducte des Isolepidens, desgleichen auch sein erstes Oxydationsproduct, können leicht wieder in die ursprüngliche Verbindung umgewandelt werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 80.)

Paternò und **Oglialoro**, Ueber *Pikrotoxin*. Die Vff. haben öfters umkrystallirtes und bei 199—200° schmelzendes Pikrotoxin analysirt und haben dabei Zahlen erhalten, welche zur Formel $C_9H_{10}O_4$ führen, wonach das Pikrotoxin mit Veratrinsäure, Hydrocaffeïnsäure, Everninsäure und Umbellinsäure isomer wäre. Ein bereits von Barth beobachtetes Bromderivat zeigte sich als sehr wenig stabil und im Bromgehalte wechselnd. Beim Kochen mit Alkohol ergiebt dieses Bromderivat eine bromfreie, in Nadeln krystallisirende Substanz, welche sich erst gegen 250° zersetzt. — Wird eine ätherische Pikrotoxinlösung mit Salzsäuregas behandelt, so scheidet sich eine krystallinische Verbindung aus, welche den gewöhnlichen Lösungsmitteln widersteht und erst oberhalb 310° schmilzt. Sie ergab die Zusammensetzung: $C_{27}H_{28}O_{11} = 3\,C_{19}H_{10}O_4 - H_2O$. Dieselbe, als *Pikrotoxid* bezeichnete Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von Acetylchlorür auf Pikrotoxin. Die Autoren sind damit beschäftigt, die Einwirkung von Baryt und Kalihydrat auf Pikrotoxin zu untersuchen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 83.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

F. Nobbe u. **H. Haenlein**, Ueber die *Resistenz von Samen gegen die äusseren Factoren der Keimung*. Aus zahlreichen vergleichenden Keimungsversuchen mit Weissklee, schwed. Klee, Luzerne, Robinie, Goldregen, Essigbaum, Zaunseide und verschiedenen wildwachsenden Pflanzen, sowie aus einer mikroskopischen Untersuchung der testa des Rothkleesamens unter Beiziehung der Entwickelungsgeschichte hat sich ergeben, dass der Sitz der so häufig beobachteten Resistenz von kleeartigen Samen gegen Wasser nirgendwo sonst, als in der oberflächlichen Zellschicht — der Stäbchen- oder Hartschicht — und auch in dieser lediglich in den äussersten Partien zu suchen ist. Die Fortsätze der Verdickungsleisten, von der Lichtlinie nach aussen, an sich aus chemisch veränderter Cellulose bestehend, zudem innig verkittet durch die in ihre Zwischenräume eingelagerte Cuticularsubstanz, sind impermeabel, bisweilen in so hohem Grade, dass man Kleesamen 8 bis 14 Tage lang in den stärksten Lösungsmitteln (Englische Schwefelsäure, Chromsäure, Kupferoxydammoniak) jahrelang im Wasser unverändert liegen sah. Weder im Volumen noch in der Farbe erfuhren die Samen eine Wirkung, obgleich die eigentliche Cuticula als ein Häutchen sich ablöste. Da der schon im Wasser leicht lösliche Farbstoff aber seinen Sitz in den Stäbchenzellen selbst hat, sind die Lösungsmittel nicht einmal in die Lumina der ersten Testaschicht eingedrungen.

Die Frage, ob eine normale, unverletzte Samenhülle für Wasser durchlässig sei, oder dem Nabel resp. der Mikropyle eine Hauptrolle hierbei zufalle, hat man früher durch Wachsverschluss des Nabels resp. des ganzen Samenumfangs ausser dem Nabel zu erörtern gesucht. Die Verff. sind der Frage dadurch näher getreten, dass sie Samen von Bohnen, Erbsen und Rothklee in verschiedener Position auf Korkplatten fixirten, und hierauf mittels Staarnadeln ein Wassertröpfchen auf die Kuppe applicirten. Es hat sich ergeben, dass in der That der Nabel mit ungleich grösserer Geschwindigkeit das Wasser einsaugt, als irgend ein anderer Punkt der unverletzten Samenhülle. Der Nabelfläche würde mithin ein wesent-

licher Antheil an der Wasseraufnahme und darauf auch an einer beobachteten Resistenz von Samen zufallen. Mikroskopisch feine Beschädigungen mag indessen die Samenhülle durch die Ernte, Drusch, Transport u. s. w. häufig genug erfahren, wodurch die Mitwirkung des Nabels für den Quellact an Belang verliert.

Der Umstand, dass der Procentsatz schwerquellender Kleesamen nach Jahrgang und Zuchtlocal erheblich variirt, legt die Vermuthung nahe, dass zur Zeit unbekannte äussere Verhältnisse (Witterung?) während der Samenreifung den fraglichen Zustand der Samenhülle beeinflussen. Die zu Tharand in den letzten fünf Jahren (1872—1876) untersuchten Handelswaaren ergaben an „harten" Samen:

	Trifolium pratense			Medicago sativa			
	Mittel	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	
Jan.-Dec. 1872	8,93	15,50	3,75	—	—	—	p. c.
„ „ 1873	8,76	22,00	1,00	—	—	—	
„ „ 1874	8,18	24,50	0,50	15,33	37,25	5,00	
„ „ 1875	10,32	19,00	4,50	17,00	49,00	2,50	
„ Nov. 1876	7,41	14,00	0,25	10,00	27,00	6,50	
Durchschnitt	8,82	24,50	0,25	14,11	49,00	2,50	p. c.

Auf die *Entstehung* der Unquellbarkeit ist nunmehr das nächstweitere Studium zu richten. Für den Sommer 1877 haben die Verff. derartige Untersuchungen in Aussicht genommen. (Landw. Vers.-St. **20.** 71.)

H. Grandeau und **A. Bouton**, *Chemische Studien über die Mistel (Viscum album).* Die Vff. haben die Mistel von verschiedenen Baumarten gesammelt und untersucht. Sie bestimmten die Asche der Stengel und Blätter und verglichen dieselbe mit der Asche der Bäume, auf denen sie wuchsen. Ferner dehnten sie ihre Untersuchung auch auf die näheren Bestandtheile und den Nahrungswerth der Mistel verschiedener Abstammung aus. Sie geben zuvörderst die Resultate ihrer Aschenanalysen. I. bedeutet Pappel, II. Akazie, III. Tanne.

	Holz			Mistel		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Reine Asche	3,037	2,063	1,609	3,461	2,132	3,130
Phosphorsäure	4,769	3,453	7,887	26,289	12,025	13,109
Schwefelsäure	1,490	0,784	2,798	2,088	2,741	3,353
Kieselsäure	5,813	11,773	2,033	4,791	6,413	1,219
Kalk	66,467	75,038	67,429	32,555	45,392	27,133
Magnesia } Manganoxyd }	8,196	2,511	7,124	9,213	6,723	{12,194 {10,670
Eisenoxyd	2,384	1,884	1,017	5,405	2,198	1,524
Kali	6,557	2,354	8,396	16,093	15,903	30,791
Natron	2,682	0,471	2,033	2,088	2,585	Spur
Chlor	1,639	1,726	1,272	1,474	2,017	Spur
	99,997	99,994	99,989	99,996	99,997	99,993
Sauerstoff entspr. d. Chlor	0,369	0,388	0,286	0,332	0,482	
	99,628	99,606	99,703	99,064	99,515	
Kohlens. in 100 Thl. Asche	27, 47	31,765	25,878	16,636	20,167	18, 99

Aus diesen Zahlen ergiebt sich Folgendes: 1. Die Zusammensetzung der Mistel differirt wesentlich von der der Hölzer, auf denen sie wächst. 2. Sie ändert sich mit der Natur ihrer Stammpflanzen. 3. Die Mistelasche ist reicher an Kali und an Phosphorsäure als die ihrer Wirthpflanzen; sie enthält dagegen weniger Kalk als letztere. 4. Die Mistel scheint auf dem Baume wie eine Pflanze im Boden zu leben; sie entzieht dem Safte des Baumes durch ihre Wurzeln die zu ihrer Entwickelung nöthigen mineralischen Nährstoffe in veränderlichen Mengen. (C. r. **84.** 129.)

A. Schmidt, Untersuchungen über die *Coagulation des Fibrins.* (C. r. **84.** 78. 112.)

A. Kossel, Ein Beitrag *zur Kenntniss der Peptone.* Maly war in Uebereinstimmung mit Thiry zu dem Resultate gelangt, dass das Pepton in seiner Zusammensetzung sehr wenig von dem zu seiner Darstellung angewandten Fibrin abweicht, im Widerspruche mit Möhlenfeld, der im Pepton einen erheblich geringeren Gehalt an C und H fand. Die Differenz wurde von Maly auf den Umstand zurückgeführt, dass Möhlenfeld Silberoxyd zur Darstellung des Peptons benutzt hatte. Vf. hat vergleichende Versuche angestellt, um über die Richtigkeit dieses Einwandes zu entscheiden. Es ergab sich, dass die Anwendung von Silberoxyd zur Absättigung der Salzsäure allerdings eine Aenderung der Zusammensetzung in dem gegebenen Sinne bewirkt; indessen war auch bei Anwendung von kohlens. Kalk statt Silberoxyd eine wenn auch weniger bedeutende Aenderung eingetreten. Zum Schluss weist

Vf. darauf hin, dass das Pepton oder ein Theil desselben die Eigenschaften einer Amidos. besitzt; die Veränderung des Eiweiss bei der Pepsinverdauung erfolge also in derselben Richtung wie beim Kochen mit Wasser, Säuren etc., nur dass dabei keine Kohlensäure- u. auch keine Ammoniakbildung Statt findet. (Pflüger's Arch. **13.** 309; Med. C.-Bl. **15.** 9.)

H. Weiske, Ueber die *Zusammensetzung der Geweihe und des Krebspanzers.* (Landw. Vers.-Stat. **20.** 35.)

Pasteur und **Joubert**, Bemerkungen über die *Veränderung des Harns* mit Bezugnahme auf die neueren Mittheilungen von Bastian: 1876. 664. (C. r. **84.** 64.)

Ch. Bastian, Ueber die *Gährung des Harns.* Antwort an Pasteur. (C. r. **84.** 187.)

L. Pasteur, Antwort an Bastian. (C. r. **84.** 206.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Al. Sadebeck, Untersuchung über die *Krystallform des Diamanten* unter Benutzung der von G. Rose hinterlassenen Aufzeichnungen. (Berl. Monatsb. 1876. 578.)

W. C. Brögger und **G. vom Rath**, Ueber *grosse Enstatitkrystalle* von Kjörrestad in Norwegen, aufgefunden von Brögger und H. H. Reusch. (Berl. Monatsber. 1876. 549.)

8. Technische Chemie.

G. Th. Gerlach, Der *Ammoniaksodaprocess in seiner Anwendung bei der Verarbeitung von Gaswasser* (in Preussen, Oesterreich-Ungarn, England, Frankreich und Belgien patentirt). 1. Das Gaswasser wird destillirt, um eine conc. Lösung von kohlensaurem Ammoniak zu erhalten. In dieser wird Chlornatrium aufgelöst, so dass wenigstens 1 Aeq. Chlornatrium auf 1 Aeq. Ammoniaksalz kommt. Eine solche Lösung hat ein spec. Gewicht von 1,22. Hierein leitet man Kohlensäure, so lange noch doppelt kohlensaures Natron herausfällt. Dieses wird durch Centrifugen oder Verdrängungsapparate von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen, erhitzt oder auch blos mit soviel Wasser gekockt, dass eine conc. Sodalösung entsteht, welche zum Krystallisiren gebracht wird. Die entweichende Kohlensäure kann man zur Zersetzung neuer Laugen gebrauchen. Die Flüssigkeit, welche beim Centrifugiren gewonnen wird, enthält Salmiak, unzersetztes Chlornatrium und kohlensaures Ammoniak nebst geringen Mengen gelösten doppeltkohlensauren Natrons. Um das kohlens. Ammoniak wieder zu gewinnen, wird dasselbe abdestillirt und aus der Flüssigkeit, welche jetzt nur noch Salmiak und Chlornatrium enthält, wird Salmiak durch Krystallisation gewonnen, nachdem der grösste Theil Chlornatrium durch Concentration aus der heissen Lauge sich ausgeschieden hat: oder man benutzt die Flüssigkeit zur Destillation mit Kalk zur Herstellung von Salmiakgeist. Alles unzersetzte Chlornatrium kehrt in den Kreislauf der Operationen zurück. — 2. Eine andere Methode besteht in der Zersetzung der conc. Lösung des kohlensauren Ammoniaks, wie sie durch Destillation erhalten wurde, mittels Glaubersalz. Man benutzt das Sulphat, wie es bei der Salzsäure- oder Salpetersäurefabrication erhalten wird, versetzt es in concentrirte Lösung mit der conc. Ammoniaksalzlösung und sättigt durch Kohlensäure, so lange kohlensaures Natron ausfällt. Die Lauge enthält schwefelsaures Ammoniak, unzersetztes Natriumsulphat und kohlens. Ammoniak. Ihre Verarbeitung ist ähnlich wie unter 1. angegeben. — 3. Eine dritte Methode beruht auf der Umsetzung jener Ammoniaklösung durch Chilisalpeter und wird im Allgemeinen ganz analog der vorigen ausgeführt — Verf. spricht weiter über die Bereitungsart der Kohlensäure, über die Trennung von Salmiak und Kochsalz, von schwefels. Ammoniak und schwefels. Natron. (Pol. J. **223.** 82.)

Joh. Habermann, Einige *Verbesserungen bei der Erzaufbereitung* zu Pribram. (Oest. Ztschr. **25.** 38.)

A. Riedler, Die Entwickelung der *nordamerikanischen Eisenindustrie.* (Oest. Ztschr. **25.** 4. 16. 28.)

J. Scholten, *Goldbad für schöne braune Töne.* Seit langer Zeit verwendet Verf. das nachstehend vermerkte Goldbad, mit dem er in jeder Hinsicht zufrieden ist. In einem Liter Wasser werden 2 Decigrm. Chlorgold gelöst; die Lösung wird mit 15 Tropfen gesättigter Auflösung von kohlensaurem Natron und mit 30 Grm. Kochsalz versetzt. Die hiermit erzielten Töne werden namentlich nach erfolgtem Heiss-Satiniren der Bilder prachtvoll. (Phot. Arch. **18.** 9.)

Zur Ultramarinfrage,

von

W. Stein. *

Die werthvollsten Aufschlüsse über den Ultramarin verdanken wir den Arbeiten R. Hoffmann's, bei dem sich gründliche Kenntniss der praktischen Verhältnisse mit scharfer Beobachtungsgabe u. besonnenem wissenschaftlichen Urtheile vereint findet. Wenn es durch diese Arbeiten noch nicht gelungen ist, die Frage zu entscheiden, in welcher metallischen Verbindung der Schwefel im Ultramarin sich befindet, so wird man wohl annehmen dürfen, dass dieselbe auf diesem Wege überhaupt nicht zu lösen sei. Einen weiteren Beweis hierfür liefern die „praktisch-theoretischen Studien" der Herren Dollfuss und Goppelsröder (Dingl. Journ. 1876. S. 337 u. 431 ff.), zu denen ich einige berichtigende Bemerkungen zu machen mich genöthigt sehe, da die von mir zu dieser Frage geäusserte Ansicht darin eine Beurtheilung erfahren hat, die der thatsächlichen Begründung entbehrt.

In einer früher in Journ. prakt. Chem. veröffentlichten Arbeit über die Constitution des Ultramarins bin ich durch eine, wie ich glaube, einfache und logische Beweisführung zu dem Schlusse gekommen, dass der Schwefel, soweit er nicht als Sauerstoffverbindung darin vorhanden ist, mit Aluminium vereinigt sei. Den ideellen Ausgangspunkt für diese Ansicht bildete für mich die bekannte Thatsache, dass eine ganz innige (moleculare) Mischung von Schwarz und Weiss eine blaue Farbe besitzt. Ein schlagendes Beispiel solcher Mischung ist u. A. der Kobaltultramarin, den man zwar als eine chemische Verbindung von Thonerde mit Kobaltoxydul ansieht, der jedoch thatsächlich schwarzes Kobaltoxyd enthält, wie es sich bildet, wenn Kobaltoxydul lange an der Luft geglüht wird. Dass dem so sei, kann schon aus der Entstehung der blauen Farbe beim Glühen von Thonerde mit salpetersaurem Kobaltoxydul in der Oxydationsflamme des Löthrohres, also unter Umständen, unter denen das Oxydul nicht bestehen kann, geschlossen werden. Ich habe die Bestätigung dafür durch die Bestimmung der Sauerstoff- und Kobaltmenge in einem käuflichen Kobaltultramarin schon früher beigebracht und kann heute noch einen weiteren Beweis anführen, der darin besteht, dass ein aus Thonerdehydrat und kohlensaurem Kobaltoxydul gemischter Niederschlag beim Glühen in einer Atmosphäre von Stickstoff ein pfirsichblüthfarbenes Präparat liefert. Nur wenn der Niederschlag während des Auswaschens und Trocknens Sauerstoff aufnimmt, oder der Stickstoff davon nicht frei ist, sind an dem Präparate einzelne blaue Stellen zu sehen. Die Verbindung der Thonerde mit dem Kobaltoxydul ist demnach in der That nicht blau. Ob man übrigens zwischen der Thonerde und dem Kobaltoxyde eine chemische Verbindung annehmen will oder nicht, scheint mir von geringerem Interesse, als die Erforschung der Ursache, welcher die blaue Farbe ihre Entstehung verdankt. Nicht als ob ich die chemische Ansicht gering achtete, ich erkenne im Gegentheil ihre volle Berechtigung an. Doch meine ich, wenn der chemische Charakter der Verbindung festgestellt würde, so wäre nur die Zahl der Kobaltverbindungen um eine vermehrt, während durch die Erklärung der blauen Farbe eine ganz neue Thatsache festgestellt u. ein neues Feld der Erkenntniss und Forschung eröffnet wird. Man findet zwar hier und da in der Literatur Bemerkungen, aus welchen hervorgeht, dass derartige Forschungen nur gering geschätzt, oder wohl gar auf gleiche Stufe mit den alchimistischen Träumereien gestellt werden. Dies ist zwar unrecht, aber verzeihlich, weil diejenigen, von denen sie ausgehen, jedenfalls noch keine Vorstellung von der Aufgabe haben, die hier zu lösen ist. Für jeden Einsichtigen dagegen kann es nicht zweifelhaft sein, dass Untersuchungen über die Körperfarben heut zu Tage nicht blos wissenschaftlich berechtigt, sondern auch zeitgemäss sind.

---

* Vergl. die kurze Notiz in vorig. Nr.

In einer Abhandlung über die „Restfarben" habe ich eine Erklärung der blauen Farbe des Ultramarins gegeben, welche die innere Glaubwürdigkeit schon um deswillen für sich hat, weil sie mutatis mutandis auch zur Erklärung der Entstehung anderer Farben dienen kann. Sie geht von der begründeten Annahme aus, dass das körperliche Schwarz eine dreitheilige Farbe ist, welche, wie das Braun u. das Weiss, drei Farbenelemente, Roth, Gelb und Blau enthält, und dass der verschiedene Eindruck, den diese Farben auf unser Sehorgan machen, von einer verschiedenen quantitativen Mischung ihrer farbigen Elemente herrührt. Ich habe nun weiter geschlossen, dass, wenn durch innige Mischung von weissem und schwarzem Lichte blaues Licht entsteht, d. h. die Elemente Roth und Gelb aus dem Schwarz verschwinden, die Ursache davon in der Einwirkung des weissen Lichtes zu suchen sei, wie ich es in der erwähnten Abhandlung auseinandergesetzt habe.

Das Vorstehende glaubte ich vorausschicken zu müssen, um zu zeigen, auf welchem Wege ich zu der Voraussetzung geführt worden bin u. aus welchen Gründen sich dieselbe zu der Ueberzeugung gestaltet hat, dass der Thonerdeultramarin eine ähnliche Mischung von Weiss und Schwarz sei, wie der Kobaltultramarin. Dass die Fritte, welche den Körper des Ultramarins bildet und die Thonerde des letzteren vertritt, weiss ist, habe ich zum Ueberflusse durch den Versuch nachgewiesen, und wenn ich als Stellvertreter des schwarzen Kobaltoxydes das Schwefelaluminium annahm, so hatte ich dafür gute Gründe. Denn die Verbindungen des Schwefels mit Natrium sind weder schwarz noch blau; solche mit Silicium können unter den gegebenen Umständen nicht entstehen, während die Bildung von Schwefelaluminium möglich ist. Dieses aber beschreibt Berzelius, der es auch analysirt hat, in seinem Handb. der Chem. Bd. 2. S. 379 als eine schwarze Masse. Nun hat zwar Frémy dasselbe bei einer hohen Temperatur („rouge blanc") als eine glasartig geschmolzene Masse erhalten, und ich selbst habe es im geschmolzenen Zustande von gelblicher Farbe dargestellt, allein auch gezeigt, dass es im Zustande der Zertheilung oder überhaupt, wenn das Zusammenschmelzen seiner Theilchen verhindert wird, das Aussehen besitzt, welches Berzelius von ihm angiebt. Ebenso hat es Vincent (Jahresber. von Kopp und Will 1857. S. 154) erhalten.

Dessenungeachtet würde ich meine Ansicht ohne Widerspruch fallen lassen, wenn sie durch Thatsachen widerlegt werden sollte, denn Jeder, der forscht, strebt ja doch nach dauernder Erkenntniss und nicht nach dem zweifelhaften Ruhme, vorübergehend Recht zu behalten. Die Herren Dollfuss und Goppelsröder widerlegen aber nicht durch Thatsachen, sondern widersprechen nur, ihren eigenen Versuchen zum Trotz. Sie sagen u. A. wörtlich l. c. S. 341: „Das Schwefelaluminium ist so zu sagen nicht bekannt, und wenn es im Ultramarin enthalten wäre, müsste sich letzterer ganz anders gegen Chlor verhalten, als dies der Fall ist."

Ebenda: Nach Gentele bildet sich durch Einwirkung eines Chlorstromes auf Ultramarin bei höherer Temperatur kein Chloraluminium. Unter diesen Umständen konnten wir nur einen sehr kleinen Theil des Aluminiums in Chlorid verwandeln." Es ist den Herren also doch gelungen, einen Theil des Aluminiums in Chlorid zu verwandeln, d. h. die Gegenwart von Schwefelaluminium zu constatiren. Anstatt jedoch dies anzuerkennen, schliessen sie ihren Satz mit folgenden Fragen: „Kann man hieraus schliessen, dass das Aluminium als einfaches Silicat oder als Doppelverbindung von Aluminiumsilicat mit Natriumsilicat, im einen oder anderen Falle an Schwefelverbindungen gebunden, vorhanden sei? oder dass der Sauerstoff partiell durch Schwefel ersetzt ist?"

Diese Fragen, soweit ich sie zu verstehen im Stande bin, lassen sich durch einen einzigen Versuch überhaupt nicht, am allerwenigsten durch einen blos qualitativen, wie der vorliegende, beantworten, denn dieser sagt nach unseren jetzigen chemischen Erfahrungen nur im Allgemeinen aus, dass im Ultramarin Schwefelaluminium vor-

kommt, weil nur dieses und nicht die Sauerstoffverbindung durch Chlor zerlegbar ist. Da nun trotzdem die Behauptung aufgestellt worden ist, der Ultramarin müsste sich, wenn er Schwefelaluminium enthielte, anders gegen Chlor verhalten, als es der Fall sei, so hätte wenigstens die Menge des gebildeten Chloraluminiums bestimmt werden sollen, denn wer sich zum Richter über Andere aufwirft, darf sich der Verpflichtung nicht entziehen, gründlich und gewissenhaft zu prüfen. Die Menge des bei vollständiger Zerlegung des Ultramarins durch Chlor auftretenden Chloraluminiums muss selbstverständlich in einer bestimmten Beziehung zur Menge des vorhandenen Schwefelaluminiums stehen, die ihrerseits im Maximum nicht grösser sein kann, als dem in metallischer Verbindung vorhandenen Schwefel entspricht. Dies ist für den einzelnen Versuch, der mit einem halben bis einem Gramm Material angestellt wird, keine sehr grosse Menge, wie sich leicht durch Rechnung finden lässt.

Ich habe grüne, blaue u. röthlichblaue Ultramarine aus verchiedenen Fabriken mit Chlor behandelt und dabei im Allgemeinen gefunden, dass die rein blauen am leichtesten zerlegt wurden, die grünen und röthlichblauen dagegen der Einwirkung des Chlors in solchem Grade widerstanden, dass eine vollständige Zerlegung unter den beim Versuche obwaltenden Umständen überhaupt nicht gelang. Diese Umstände waren folgende: Die Proben wurden auf einem Schiffchen von Meissener Porcellan, welches bei halbstündigem Glühen im Chlorstrome zur Bildung von Chloraluminium nicht Veranlassung gegeben hatte, in einer langen Verbrennungsröhre und in einem Erlenmaier'schen Ofen nach und nach bis zur höchsten erreichbaren Temperatur erhitzt. Das Chlor wurde aus Braunstein und Salzsäure entwickelt, passirte zuerst eine mit Marmorstückchen gefüllte Waschflasche, dann eine solche, welche Schwefelsäure enthielt, und zuletzt eine mit Asbest, der zuvor längere Zeit im Chlorstrome ausgeglüht worden war, gefüllte Kugelröhre. Ueber das ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre war mittels eines paraffinirten Korkes eine weitere Glasröhre geschoben, in deren entgegengesetztes Ende eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre befestigt war, welche in eine Wasser enthaltende Vorlage unter dem Wasser mündete. Aus der Vorlage wurde das überschüssige Chlor durch eine lange Glasröhre in einen Ventilationscanal abgeleitet. Während des Versuches wurde nur das Schiffchen und dessen nächste Umgebung erhitzt, in dem kalten Theile der Röhre sammelten sich die Sublimate von Chloraluminium, Chlorschwefel und Eisenchlorid (auf Chlornatrium wurde zunächst keine Rücksicht genommen), doch gelangte ein Theil derselben bisweilen auch in die weitere Glasröhre.

In der wasserhaltenden Vorlage fand sich gewöhnlich keine Thonerde, sondern nur Schwefelsäure und Salzsäure, zum Theil an Natrium gebunden. Ob dies bei rein blauen Ultramarinen constant der Fall ist, was zu einer Berichtigung meiner früher ausgesprochenen Ansicht, dass in denselben, wenn sie nicht einen grünlichen Ton besitzen, Schwefelnatrium nicht vorkomme, führen würde, muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, da es mir für dieses Mal nur auf den Nachweis des Chloraluminiums ankam. Der Ultramarin wurde, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass der bei 120° getrocknete sich ebenso wie der lufttrockne verhielt, im letzteren Zustande angewendet. Die Bildung von Chloraluminium beginnt nämlich erst, nachdem der Ultramarin längere Zeit bis zum Glühen erhitzt worden ist, so dass bei langsam ansteigender Temperatur alles Wasser schon entfernt ist, ehe die Zersetzung des Ultramarins eintritt. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, als noch Chloraluminium auftrat, was in einzelnen Fällen in kurzer Zeit aufhörte, in anderen während mehrerer Stunden sich in geringen Mengen bildete. Nach dieser Zeit war die Entfärbung des Ultramarins entweder vollständig, oder nur partiell, indem einzelne Theile der Zersetzung widerstanden. Die Sublimate, welche mit geringer Trübung in Wasser löslich waren, wurden gelöst und dieser Lösung nur dann das Wasser der Vorlage beigegeben, wenn, nach Entfernung des Chlors, durch Ammoniak ein Nieder-

schlag erzeugt wurde. In einigen Versuchen fand sich auch im Glührückstande Chloraluminium, welches mit kaltem Wasser ausgelaugt wurde u. frei von Schwefels. war. Die Lösungen wurden gemeinschaftlich zur Trockne verdunstet, um event. die Kieselerde abzuscheiden, die indessen in keinem Falle beobachtet wurde. Der Trockenrückstand wurde in der üblichen Weise gelöst, die Lösung, um die Mitfällung von Kalk zu verhindern, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, dann mit reinstem Ammoniak in geringem Ueberschusse so lange gekocht, bis eine schwach saure Reaction eingetreten war. Der Niederschlag, in der üblichen Weise behandelt, wurde nach dem Glühen gewogen und nach DEVILLE's Methode von Eisen befreit, wenn die Menge des letzteren so gross war, dass der Niederschlag nach dem Auswaschen dadurch gefärbt erschien. Es zeigte sich auf diese Weise, dass in manchen Ultramarinen nicht unbedeutende Mengen von Schwefeleisen vorkommen können.

Die oben erwähnte verschiedene Zersetzbarkeit der Ultramarine durch Chlor findet ihre Erklärung in den schätzbaren Mittheilungen R. HOFFMANN's über deren Zustandekommen (WAGNER's Jahresber. 1863. 383). Danach wird der grüne Ultramarin für den Handel bei so hoher Temperatur dargestellt, dass er gewöhnlich etwas „gefrittet" ist. Das röthliche Blau dagegen hat grosse Neigung zu „sintern". Was im ersten Falle die höhere Temperatur, das bewirkt im letzteren ein Zusatz von Kieselerde, die, wie BISCHOF in Bonn zuerst gezeigt hat, die Thone bei Gegenwart von Flussmitteln leichter schmelzbar macht. In beiden Fällen findet also eine beginnende Verglasung Statt und darin liegt der Grund für die grössere Widerstandsfähigkeit nicht blos gegen Chlor, sondern auch gegen andere Reagentien.

Man wird aber aus den gewiss ganz zuverlässigen Beobachtungen R. HOFFMANN's noch weiter schliessen dürfen, dass jede Art von Ultramarin, insbesondere der blaue, aus Theilen besteht, wovon die einen mehr, die anderen weniger gesintert oder verglast sind. Denn die poröse Beschaffenheit, welche die Masse während des Brennens annimmt, berechtigt zu der Annahme, dass sie die Wärme schlecht leitet, dass demnach die an den Wandungen der Tiegel anliegenden Theile höher erhitzt werden, als die nach der Mitte zu befindlichen. Auch ist leicht einzusehen, dass die Menge der mehr gesinterten Theile in einem directen Verhältnisse zur Temperatur des Glühofens stehen werde. Wenn daher rein blaue Ultramarine aus der einen Fabrik leicht und vollständig, aus der anderen dagegen nur unvollkommen durch Chlor zersetzt werden, so deutet dies darauf hin, dass in diesen Fabriken bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet wird.

Im Folgenden führe ich die untersuchten Ultramarine nur mit Nummern an. Die Fabriken, aus welchen sie stammen, sind mir jedoch bekannt, auch besitze ich noch Vorrath von den Proben, so dass ich, wenn es gewünscht werden sollte, die Namen der ersteren nennen und von letzteren zur Anstellung von Versuchen die erforderlichen Mengen abgeben kann.

A. Blaue Sorten.

Ia. blassblau, beim Schlämmen am längsten suspendirt geblieben.

			Berechn. Schwefel für 100 lufttrocknes Ultramarin.
Verwendet:	1,035, leicht und vollständig zersetzt.		
Gefunden:	eisenhaltige Thonerde	0,115	
	eisenfreie „	0,031	2,974
	Eisenoxyd	0,084	3,246
			6,220

Ib. tiefblau, beim Schlämmen sandig niedergefallen.

			Berechn. Schwefel für 100 lufttrocknes Ultramarin.
Verwendet: 1,990, nahezu vollständig zersetzt.			
Gefunden:	eisenhaltige Thonerde	0,156	
	eisenfreie „	0,146	6,834
	Eisenoxyd	0,010	0,201
			7,035

II. schön und rein blau.

Verwendet: 1,236, vollständig zersetzt.			
Gefunden:	eisenhaltige Thonerde	0,132	—
	eisenfreie „	0,108	8,738
	Eisenoxyd	0,024	0,770
			9,508

B. Röthlichblaue Sorte.

III. sehr feurig blau.

Verwendet: 0,852, nur unvollständig zersetzt.			
Gefunden:	fast eisenfreie Thonerde	0,045	5,000

Diese Versuche beweisen, wie ich glaube, deutlich genug, dass das Verhalten des Ultramarins, entgegen der Behauptung der Herren Dollfuss u. Goppelsröder, in der That der Voraussetzung entspricht, dass sein in metallischer Verbindung befindlicher Schwefel ganz oder zum grössten Theile an Aluminium gebunden sei.

Sie beweisen auch noch weiter, dass die Farbe des Ultramarins in ursächlichem Zusammenhange mit seinem Gehalte an Schwefelaluminium steht, denn die Farbe verschwindet, wenn das Schwefelaluminium zerstört wird.

Die genannten Herren haben ausser dem Chlor eine grosse Zahl anderer Reagentien auf den Ultramarin einwirken lassen, u. a. das schwefelsaure Kupferoxyd, von dem sie auf S. 436 l. c. sagen, dass eine siedende Lösung ihn nicht verändere.

Da ich schon 1859 im polytechn. Centralblatte angegeben habe, dass der Ultramarin durch Kochen mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyde leicht zersetzt werde, so kann ich, um einer falschen Beurtheilung meiner Angabe vorzubeugen, nicht umhin, mich über den Versuch der Herren Dollfuss und Goppelsröder auszusprechen.

Wenn man den Ultramarin mit der Kupferlösung kocht, so arbeitet man unter Bedingungen, welche bei jedem erneuten Versuche leicht und sicher wieder hergestellt werden können. Das Kochen bedeutet zugleich eine während einiger Zeit fortgesetzte Arbeit unter unveränderten Bedingungen. Damit ist den Anforderungen entsprochen, welche an einen wissenschaftlichen Versuch zu stellen sind. Wenn man dagegen den Ultramarin mit der siedenden Kupferlösung nur übergiesst, wie es die genannten Herren gethan zu haben scheinen, so ist nicht blos die Anfangstemperatur, bei welcher die Einwirkung Statt findet, unbestimmt, da sie bei jedem Versuche abhängig ist von der Masse und Temperatur des Gefässes, sowie von der Menge der Lösung und des Ultramarins; sie verändert sich auch während des Versuches jeden Augenblick, und es bleibt zweifelhaft, bei welcher Temperatur die Einwirkung des Reagens Statt gefunden hat. Ein solcher Versuch kann deshalb als ein exacter nicht gelten.

Nun könnte mir entgegnet werden, dass die Angabe der genannten Herren, ihrem Wortlaute nach, nicht nothwendig ein blosses Uebergiessen des Ultramarins mit der siedenden Lösung bedeute, vielmehr ein fortgesetztes Erwärmen der siedenden

Lösung bei einer gleich bleibenden Temperatur nicht ausschliesse. Wäre indessen eine solche Auffassung richtig, dann hätte die Zersetzung des Ultramarins beobachtet werden müssen, wie ich nicht blos nach älteren Erfahrungen, sondern auch auf Grund der folgenden, neuerdings angestellten Versuche behaupten darf.

Ich habe nämlich je 1 Grm. grünen, blauen und röthlichblauen Ultramarin mit je 20 C.-C. einer kalt gesättigten Lösung von vollkommen neutralem und reinem schwefelsauren Kupferoxyde in einem Becherglase übergossen u. 1. in einem kochenden, 2. in einem auf 80° und 3. in einem auf 60° erhitzten Wasserbade längere Zeit erhitzt und gefunden, dass bei jeder dieser Temperaturen die Zersetzung des Ultramarins eintrat. Wenn ich dagegen die Kupferlösung mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnte, so erfolgte die Zersetzung nicht mehr bei 60°, sondern erst bei 80°.

Auch bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass die verschiedenen Arten von Ultramarin und einzelne Theile derselben Art schneller u. vollständiger oder schwieriger und unvollständig zersetzt wurden. (Vom Vf. als Separatabdruck aus J. pr. Chem. [N. F.] 14. 387 mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Klingendmachen von Britannia-Metall, nach Sillimann. Die Erfindung bezieht sich auf Britannia-Metall, Weissmetall und ähnliche Legirungen, welche aus Zinn oder einem anderen weichen Metall mit Antimon, Kupfer, Zink etc. bestehen. Das Verfahren besteht darin, dass die Gegenstände aus solchen Legirungen während einer kurzen, aber bestimmten Zeit der Einwirkung einer bestimmten Temperatur ausgesetzt werden, die dicht unter ihrem Schmelzpunkte liegt. Der angewendete Apparat besteht aus einem kupfernen oder eisernen Gefässe, das durch eine leicht regulirbare Wärmequelle, z. B. einen guten Gasofen, erwärmt werden kann. Dasselbe wird mit Paraffin oder einem schweren Mineralöle gefüllt, das keine Bestandtheile von niedrigem Siedepunkte enthält und auf mindestens 260° C. erhitzt werden kann, ohne zu sieden; geeignet sind z. B. die Oele, die im Handel unter dem Namen Downer's Spindle Oil und Merrill's Neutral Heavy Hydrocarbon Oil vorkommen und nicht unter 25° B. haben dürfen. Dieses Paraffin- oder Oelbad wird auf ca. 220° C. und dann weiter allmälig auf etwa 230° C. erwärmt, d. h. bis dicht unter den Schmelzpunkt des Britannia-Metalls, der selbstverständlich nach der Zusammensetzung des letzteren etwas verschieden ist. Es ist ganz wesentlich, dass der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt der Legirung genau bestimmt wird. Werden die Gegenstände im Bade aufgehängt, so halten sie eine um mehrere Grade höhere Temperatur aus, als wenn sie die Seiten oder den Boden des Metallgefässes berühren. Die Temperatur des Bades soll sich dem Schmelzpunkte der Legirung bis auf etwa 5° C. nähern; die Dauer der Einwirkung ist von der Grösse und dem Gewichte des Gegenstandes abhängig, für kleine, dünne Gegenstände genügen 15 bis 30 Secunden, für grössere und schwerere Gegenstände, wie Krüge, Terrinen etc., kann die Dauer der Eintauchung eine Minute und mehr betragen. Bei der Behandlung in der angegebenen Temperatur müssen die Gegenstände, die dabei sehr biegsam werden, so unterstützt werden, dass sie vor Formveränderung geschützt sind; jede Berührung mit metallenen Werkzeugen muss dabei vermieden werden, da dieselben die Gegenstände zerschneiden würden. Gegenstände, die nur mit einer Fläche gebadet werden sollen, können etwas länger behandelt werden als solche, die vollständig eingetaucht werden. Zu beachten ist, dass die eingetauchten Gegenstände vollkommen trocken sind; die Dämpfe des Bades sind in einem gutziehenden Schornstein abzuleiten. Die Schnelligkeit der Abkühlung ist ohne Einfluss auf das Endresultat. Die so behandelten Gegenstände verlieren etwas an Dichtigkeit, werden aber nicht porös, zugleich werden sie merklich härter. Die Umwandlung bezeichnet Vf. als eine krystallinische Anordnung der einzelnen Theilchen. Die Gegenstände können nach der Umwandlung auf der Drehbank etc behandelt werden, ohne ihre Klangfähigkeit zu verlieren, nicht aber gewalzt und gezogen werden. (D. Ind.-Z. 1876. 506.)

Technische Notizen.

Ueber die mit dem Kothe vom Schweine ausgeschiedenen Stoffwechselproducte und ihren Einfluss auf das Resultat der Verdauungsversuche, von E. Heiden. Die Verdauungsversuche werden bekanntlich in der Art angestellt, dass die im Futter aufgenommenen und die durch den Koth ausgeschiedenen Nährstoffe mit einander verglichen werden und die Differenz zwischen beiden den Theil des Futters repräsentirt, welcher vom Thiere verdaut worden ist. Der Koht besteht nun aber nicht nur aus den unverdauten Futterresten, sondern enthält auch Stoffwechselproducte: Darmepithelien, Schleim und Gallenbestandtheile, von welchen die letzteren den vornehmsten Theil ausmachen. Für das Rind und Schaf ist durch mehrere in Wende von Henneberg, Stohmann, G. Kühn u. A. angestellten Versuche dargethan, dass die Stoffwechselproducte auf das Resultat der Verdauungs-Versuche einen irgend wie erheblichen Einfluss nicht ausüben. Aehnliches ist in Hohenheim von E. Wolff bei zwei Versuchen mit Schweinen gefunden worden. Da aber für letztere Thierart erst die zwei Hohenheimer Versuche vorliegen, so glaubte der Referent, diese Frage beim Schweine noch weiter prüfen zu sollen.

Die Bestimmung der Stoffwechsel-Producte bietet aber erhebliche Schwierigkeiten dar, da Vf. bis jetzt noch keine analytische Methode besitzt, mittels welcher er dieselben für sich genau bestimmen kann. Beim Schweine handelt es sich ebenfalls vor Allem um Feststellung der Gallenbestandtheile, da Darmepithelien und Schleim in dem Kothe desselben nur in verschwindend kleinen Mengen vorkommen. Die Galle der Schweine besteht, soweit bis jetzt bekannt, aus gallensauren Salzen (hyoglykocholsaurem u. hyotaurocholsaurem Natron), Cholin, Gallenfarbstoffen, Cholesterin, Fett und Zersetzungs-Producten, wie Taurin etc.

Im Kothe findet man diese Gallenbestandtheile, resp. Zersetzungsproducte derselben, letztere vor Allem von der Hyotaurocholsäure, welche in Hyocholsäure und Taurin gespalten im Kothe enthalten ist. Man weiss, dass das Cholesterin, Fett und wahrscheinlich auch ein stickstoffhaltiger Gallenbestandtheil in Aether, die Hyoglykocholsäure und das Cholin in Alkohol und das Taurin in Wasser löslich ist.

Wenn daher der Koth nach einander mit siedendem Aether, Alkohol und Wasser extrahirt wird, so erhält man alle Gallenbestandtheile in Lösung, leider aber nicht nur diese, sondern auch einen Theil der unverdaut ausgeschiedenen Futterreste.

Das durch die genannten Lösungsmittel Gelöste repräsentirt daher bestimmt das Maximum der mit ausgeschiedenen Stoffwechsel-Producte. Vf. ist nun bei der Bestimmung der Stoffwechsel-Producte in der Art verfahren, dass er den Koth, welcher in 6 Tagen entleert war, sorgfältig mischte und hiervon einen Theil nacheinander mit siedendem Aether, Alkohol und Wasser extrahirte u. vom ätherischen Auszuge die Menge des Gelösten und den Stickstoffgehalt desselben, vom alkoholischen die Menge des Gelösten, den Stickstoff-, Aschen- und Alkaliengehalt und vom wässerigen Auszuge die Menge des Gelösten, den Stickstoff-, Schwefel- und Aschengehalt bestimmte. Im wässerigen Auszuge wurde Stickstoff- und Schwefelgehalt festgestellt, um zu erfahren, ob der gesammte gefundene Stickstoff vom Taurin herrühre, oder ob ein Theil desselben von unverdaut ausgeschiedenen Futterresten stamme. Die weiter unten (siehe nächste Nr.) angeführten Zahlen zeigen, dass ein Theil des im wässerigen Auszuge gefundenen Stickstoffes entschieden nicht vom Taurin herrührt, weshalb man zur Berechnung des Taurins den Schwefel benutzte, wenn auch dieser, sobald ungelöste Proteïnkörper des Futters aufgelöst sind, nicht allein vom Taurin stammen kann. Das aus dem Schwefel berechnete Taurin stellt somit das Maximum des in dem wässerigen Auszuge vorhandenen stickstoffhaltigen Spaltungs-Productes der Hyotaurocholsäure dar.

Im ätherischen Auszuge wurde stets Stickstoff gefunden und da u. a. bei der alleinigen Fütterung von saurer Milch, Chlorophyl etc., aus welchem E. Schultze und Märker den Stickstoffgehalt des ätherischen Auszuges des Hammelkothes erklären zu sollen glauben, im Futter nicht vorhanden war und ferner die Schlickermilch für sich mit Aether extrahirt weniger stickstoffhaltige Stoffe an denselben abgiebt, so müssen wir annehmen, dass der Stickstoffgehalt des ätherischen Auszuges zum Theil von Stoffwechsel-Producten herrührt.

Im alkoholischen Auszuge wurden die Trockensubstanz und der Stickstoff, sowie die Asche und Alkalien bestimmt, um unter Benutzung der letzteren die Menge der in demselben befindlichen Stoffwechselproducte zu erhalten, denn da die Hyoglykolsäure an Natron gebunden und andere Aschenbestandtheile nach Gundlach und Strecker in der Schweinegalle nicht vorkommen, so waren die ausser Natron im alkoholischen Auszuge gefundenen Aschenbestandtheile von der Trockensubstanz desselben abzuziehen. (Schluss folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 12. Chemisches 21. März 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Boltzmann, Ueber die *Natur der Gasmoleküle*. In dieser Abhandlung wird die Annahme, dass sich die Gasmoleküle wie Aggregate materieller Punkte (der Atome) verhalten, fallen gelassen und es wird vorausgesetzt, dass es bei Berechnung der Stosswirkung der Moleküle nahezu erlaubt ist, das ganze Aggregat, welches wir als ein einzelnes Gasmolekül bezeichnen, und welches aus verschiedenen Körpern und vielleicht auch Aetherstomen bestehen kann, als ein starres zu betrachten. Es ergiebt sich, dass dann das Verhältniss der Wärmecapacitäten des Gases $1^2/_3$ sein muss, sobald die Gasmoleküle Kugelgestalt haben. Das Verhältniss der Wärmecapacitäten wird gleich 1,4, wenn die Moleküle die Form von starren Rotationskörpern, die aber keine Kugeln sind, haben, und $1^1/_2$, wenn sie beliebige anders gestaltete starre Körper sind. Es scheinen diese Zahlen wenigstens so weit mit den experimentell gefundenen übereinzustimmen, dass man nicht sagen kann, das Experiment liefere eine Widerlegung der in dieser Weise modificirten Theorie. Es wird auch nachgewiesen, dass die für die Wärmecapacität der Gase experimentell gefundenen Werthe unter dieser Voraussetzung in genügender Uebereinstimmung mit den Wärmecapacitäten der festen Körper stehen. Es versteht sich wohl von selbst, dass die Gasmoleküle keine absolut starren Körper sein können; dies wird schon durch die Spectralanalyse widerlegt; allein es könnte sein, dass die zu den Gasspectris Veranlassung gebenden Schwingungen nur kurz andauernde Erzitterungen während des Zusammenstosses zweier Moleküle sind, vergleichbar dem Schalle, der beim Zusammenstosse zweier Elfenbeinkugeln zu vernehmen ist. (Wien. Anz. 1876. 204.)

C. Sondhaus, Ueber die *Spannung flüssiger Lamellen*. (Pogg. Ann. Suppl. **8.** 266.)

J. Plank, Versuche über das *Wärmeleitungsvermögen von Stickstoff, Stickoxyd, Ammoniak und Leuchtgas*. (Wien. Sitzungsber. **74.** 215.)

R. Most, Ueber ein *dioptrisches Fundamentalgesetz*. (Pogg. Ann. Suppl. **8.** 299.)

F. v. Lepel, Beitrag zur Kenntniss der *spectralanalytischen Reaction auf Magnesiasalze*. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1845.)

V. v. Lang, Ueber die *Drehung der Polarisationsebene durch den Quarz*. (Wien. Sitzungsber. **74.** 209.)

F. v. Kobell, Ueber die *Complementärfarben des Gypses im polarisirten Lichte*. (Pogg. Ann. Suppl. **8.** 348.)

S. Stein, Ueber Herstellung von *Waagebalken, Thermometern u. Kreistheilscheiben aus Bergkrystall*. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1824.)

W. Thörner, Ueber einen geeigneten *Apparat zur fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume*. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1868.)

C. Bulk, Ueber einen *einfachen Scheidetrichter*. (Ber. Chem. Ges. **9.** 1898.)

A. Cossa, Ueber das *Ebullioskop* von Malligaud. Vf. hat dasselbe bezüglich seiner alkoholometrischen Angaben mit denjenigen eines geprüften Alkoholometers und, für Weine, mit den nach der Destillationsmethode erhaltenen Werthen verglichen und dabei

technisch hinlänglich genaue Resultate erhalten. Er ist indessen der Ansicht, dass aus verschiedenen Gründen dennoch die Destillationsmethode in der Alkoholometrie unbedingt vorzuziehen sei. (Ber. Chem. Ges. **10.** 85.)

2. Allgemeine Chemie.

F. Guthrie, Ueber *Salzlösungen und gebundenes Wasser.* (Philos. Magaz. [4] **49.** 1. 206. 266; [5] **1.** 49. 351. 446; **2.** 211; Beibl. zu Pogg. Ann. **1.** 1.)

Berthelot, *Chemische Wirkungen elektrischer Entladungen.* 1. Ueber die Absorption von freiem und reinem Stickstoffe durch organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur. 2. Ueber die Absorption von freiem Stickstoff durch die näheren Bestandtheile der Pflanzen unter dem Einflusse der atmosphärischen Elektricität. 3. Ueber die Nothwendigkeit, den elektrischen Zustand der Luft continuirlich und methodisch zu beobachten bezüglich der Wirkungen desselben auf die organischen Substanzen. 4. Absorption von freiem Wasserstoff unter dem Einflusse der elektrischen Entladung. 5. Ueber die Bildung u. Zersetzung binärer Verbindungen. 6. Apparate, um die dunklen elektrischen Entladungen auf Gase zur Einwirkung zu bringen. (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 51; vergl. C.-Bl. 1876. 451. 482. 513. 690. 697.)

3. Anorganische Chemie.

A. Ditte, Ueber die *Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf selenige und tellurige Säure.* (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 82; C.-Bl. 1876. 609. 642.)

A. Ladenburg und **O. Struve,** Zur Frage nach der *Valenz des Stickstoffes.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 43.)

Lec. de Boisbaudran, Ueber ein neues Metall, das *Gallium.* Zusammenfassende ausführliche Darstellung seiner früheren vereinzelten Mittheilungen. (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 100; C.-Bl. 1875. 658. 818; 1876. 194. 451. 705. 721; 1877. 19. 51.)

G. Bischof, Ueber die *Corrosion von Blei durch das Wasser* der New River-Company. Vf. hat beobachtet, dass sich auf einer Bleiröhre, welche als Heber in einer Wassercisterne der genannten Gesellschaft diente und fortwährend dem wechselnden Einflusse des Wassers und der atmosphärischen Luft je nach dem Wasserstande in der Cisterne ausgesetzt war, eine dicke Schicht von kohlensaurem Blei angesetzt hatte. Die Röhre bestand aus einer Legirung von Blei mit etwas Antimon. (Chem. N. **34.** 282.)

E. v. Meyer, Ueber die Zusammensetzung und das chemische Verhalten des *„oxydirten Schwefelplatins"*. Diese Verbindung wird dargestellt, indem man eine heisse Lösung von Kaliumplatinchlorid mit Schwefelwasserstoff fällt, den dunkelbraunen Niederschlag so lange mit heissem Wasser auswäscht, bis im Filtrate kein Chlor mehr nachweisbar ist, und die Masse auf dem Wasserbade eintrocknet. Schon während des Eintrocknens beginnt sie sich zu oxydiren; sie wird mehrere Tage lang abwechselnd bei gewöhnlicher Temperatur und zwischen 70 und 100° der Luft ausgesetzt. Das Product ist ein schweres schwarzes Pulver, welches bei fortgesetztem Erwärmen auf oder über 100° sehr allmälige Oxydation und partielle Zersetzung erleidet. Bei raschem Erwärmen tritt unter Sauerstoffaufnahme mehr od. weniger vollständiger Zerfall in schweflige Säure, Schwefelsäure und Platin, unter Umständen schon bei 110°, ein. Jedoch zeigen in Bezug auf die Zersetzungstemperatur die Producte verschiedener Darstellung kein gleichmässiges Verhalten. Zahlreiche Analysen haben ergeben, dass das Product ein je nach Umständen verschieden zusammengesetztes Hydrat des für sich nicht existenzfähigen Platinsulphoxydes, $(PtS)O$, ist. Entweder bildet sich das normale Hydrat $PtS(OH)_2$ oder es entsteht aus diesem durch Zusammentreten zweier Moleküle unter Ausscheidung eines Mol. Wasser das Hydrat $(PtS)_2O(OH)_2$. — Das oxydirte Schwefelplatin verhält sich einer grossen Anzahl von Körpern gegenüber als Oxydationsmittel. Schwefelwasserstoffgas giebt damit PtS, Wasser und Schwefel; Schwefligsäuregas PtS, Schwefelsäurehydrat und -anhydrid; Salzsäuregas PtS, Wasser und Schwefelsäure, welche letztere jedenfalls durch Einwirkung des zuerst frei werdenden Chlors auf einen Theil des Schwefels entsteht; Ammoniakgas salpetrige, resp. Salpetersäure. Oxalsäure in wässeriger Lösung wird allmälig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Eisenoxydulsalze werden langsam in Oxydsalze übergeführt, Blutlaugensalz in Ferridcyankalium. Alkohol giebt unter Erwärmung Aldehyd und Essigsäure; Methylalkohol Formaldehyd; Toluol geht partiell in Benzaldehyd über. — Andere Versuche zeigen, dass das oxydirte Schwefelplatin unter Umständen auch reducirend wirken kann. Eine Lösung von übermangans. Kali wird unter Bildung von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure reducirt. Auch freier Sauerstoff wirkt in der Wärme auf das oxydirte Schwefelplatin unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefelsäure ein. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 1.)

4. Organische Chemie.

A. Bielohoubek, Ueber *die höher siedenden Producte der Einwirkung von Chlor auf Propylengas.* (Wien. Sitzungsber. **74.** 79; C. Bl. 1876. 533.)

G. Bouchardat, Ueber das *Rotationsvermögen des Mannits und seiner Derivate.* (C. r. **84.** 34.)

A. Villiers, Untersuchungen über die *Melizitose.* Dieses von Berthelot zuerst in der Manna von Briançon aufgefundene Kohlehydrat hat Vf. in einer Manna wieder aufgefunden, welche von Alhagi Maurorum, einem mit Dornen versehenen Strauche aus der Familie der Leguminosen in Lahore stammte. Diese Manna ist in Persien sehr häufig und wird dort als Abführmittel und auch als Nahrungsmittel unter dem Namen Turanjbin benutzt. Die Untersuchung wurde auf Veranlassung Berthelot's ausgeführt. Die Melizitose erhielt Vf. in Form gut ausgebildeter Krystalle, deren Form und Zusammensetzung, $C_{24}H_{32}O_{22} + H_2O_2$, er bestimmte. Eine Vergleichung der Eigenschaften und Reactionen mit denen der Melizitose ergab die Identität beider. Ausserdem wurde in derselben Manna auch die Gegenwart von Rohrzucker nachgewiesen. (C. r. **84.** 35; Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 98.)

Berthelot, Bemerkungen über die vorhergehende Notiz und über die *Constitution der Isomeren des Rohrzuckers.* Verfasser weist zuvörderst auf die interessante Thatsache hin, dass die Melizitose, welche von ihm zuerst in den Ausschwitzungen einer Conifere in Frankreich aufgefunden worden ist, nun auch als Exsudationsproduct einer Leguminose in Afghanistan wiedergefunden wurde, was jedenfalls auf eine weitere Verbreitung dieser Zuckerart im Pflanzenreiche hindeutet, ähnlich wie bei der Mykose oder Trehalose, welche zuerst im Mutterkorne und dann vom Vf. in den Ausschwitzungen einer Echinopsart nachgewiesen wurde. Ferner ist die gleichzeitige Anwesenheit von Rohrzucker und Melizitose in demselben Gewächse beachtenswerth, insofern als sich darauf einige Vermuthungen über die Entstehung der beiden isomeren Zuckerarten gründen lassen. Nach des Vf's. Theorie der Saccharosen, d. i. derjenigen Kohlehydrate, welche die Zusammensetzung des Rohrzuckers haben, sind diese eine Art gemischter Aether, welche durch Vereinigung zweier polyatomigen Alkohole, nämlich zweier isomeren Glykosen unter Elimination von Wasser entstehen. Die gewöhnliche Saccharose (Rohrzucker), die Melitose und die Lactose (Milchzucker) liefern in der That durch Spaltung zwei verschiedene Glykosen. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es bemerkenswerth, dass das Spaltungsproduct der Melizitose ebenso wie das der Trehalose nur eine Zuckerart, nämlich Traubenzucker ist; wenigstens scheint dies aus den vergleichenden Messungen des Rotationsvermögens hervorzugehen. Diese Identität der beiden regenerirten Glykosenmoleküle lässt die Trehalose und die Melizitose mit dem gewöhnlichen Aether vergleichbar erscheinen, welcher durch Association zweier Moleküle desselben Alkohols entsteht. Wenn ferner die Identität der von den genannten beiden Saccharosen gelieferten Glykosen als definitiv nachgewiesen angesehen wird, so dürfte man daraus schliessen, dass zwei Moleküle derselben Glykose auf mehrere verschiedene Arten miteinander verbunden sein können. Um dies specieller zu entwickeln, geht Vf. von der Annahme aus, nach welcher die Glykose ein complexer mehratomiger Alkohol ist, welcher zugleich die Rolle eines 5-atom. Alkohols u. eines einatomigen Aldehydes spielt, eine Ansicht, welche Vf. bereits 1862 ausgesprochen hat. Diese gemischte Function findet durch folgende Formel, $C_{12}H_2[-]O_2(H_2O_2)(H_2O_2)(H_2O_2)(H_2O_2)(H_2O_2)$, ihren Ausdruck.

Wenn nun ein zweites Glykosemolekül, identisch mit dem ersten, damit verbunden werden soll, so kann dies auf verschiedene Weisen geschehen, je nach der Function, welche diese Moleküle bei ihrer Vereinigung übernehmen. Es resultiren hieraus drei verschiedene isomere Typen, nämlich: 1. ein *gemischter Aether*, welcher entsteht, wenn beide Moleküle in ihrer Function als Alkohole reagiren, und welcher zwei Mal die Rolle eines Aldehyds u. 8 Mal die Rolle eines Alkohols spielen kann. Im Einklange mit der Theorie der gemischten Functionen, welche Berthelot im J. 1855 aufgestellt u. in seiner Chimie organique fondée sur la synthese II. 24 und 149 etc. entwickelt hat. Nach dieser Hypothese können die 5 alkoholischen Wassermoleküle verschiedene Rollen spielen, z. B. die Rolle primärer, secundärer, tertiärer Alkohole etc., wodurch eine grössere Anzahl isomerer vermischter Aether entstehen kann, je nachdem die Association der beiden Glykosemoleküle auf Kosten des einen oder des anderen in ihnen enthaltenen Wassermoleküles Statt findet. — 2. Ein *gemischter Aldehyd*, wenn jedes der beiden Glykosemoleküle die Function eines Aldehydes spielt unter Abscheidung der Elemente des Wassers H_2O_2. Man erhält dann einen Körper, welcher einmal die Rolle eines Aldehydes spielt gerade wie seine Erzeuger: er würde nach Art des Zimmtaldehydes entstehen, der von dem Aethyl- und Benzylaldehyd derivirt, oder auch nach Art des Crotonaldehydes, welcher von zwei Molekülen des gewöhnlichen Aldehydes derivirt. Ein solcher Aldehyd wird sich zu gleicher Zeit als ein mehratomiger Alkohol verhalten, welcher 10 Mal Alkohol ist (oder 5 Mal in dem Falle, wenn einer der Alkohole dem anderen subordinirt ist). — 3. Ein *Aetheraldehyd*, wenn das eine Glykosemolekül die Aldehydfunction und das andere die Alkoholfunction ausübt. Ein solcher Körper würde

1 Mal Aldehyd und wahrscheinlich 9 Mal (oder 4 Mal) Alkohol sein. Es würde leicht sein, diese Relationen durch Formeln nach der von dem Vf. angenommenen Schreibweise oder auch nach der atomistischen Schreibweise auszudrücken; er zieht es indess vor, solche Formeln nicht aufzustellen, weil diese nach seiner Ansicht die Allgemeinheit der Deductionen verdunkeln und die wahren wissenschaftlichen Theorien unter dem trügerischen Schleier eines illusorischen und nicht in Wahrheit begründeten Symbolismus maskiren. Hiernach ist klar, dass durch Verbindung von 2 Mol. derselben Glykose, je nachdem diese als Aldehyd oder als Alkohol auftreten, drei verschiedene Typen isomerer Saccharosen entstehen können. Von diesen drei Typen sind der erstere (gemischter Aether) und der dritte (Aetheraldehyd) allein fähig, ihre Erzeuger durch einfache Hydratation unter dem Einflusse von Säuren od. Fermenten zu reproduciren. Weit grösser würde die Zahl der Isomeren oder vielmehr Metameren sein, wenn man von zwei verschiedenen Glykosen ausging, und ebenso würde die obige Erklärung auch dann noch genügen, wenn eine dieser Glykosen selbst durch verlängerte Einwirkung von Säuren veränderlich u. allmälig in gewöhnliche Glykose überführbar ist. Vf. geht indess hierauf nicht näher ein, sondern begnügt sich damit, die Existenz mehrerer isomeren Saccharosen, z. B. Trehalose und Melizitose, als Derivate einer und derselben Glykose dargethan zu haben. (C. r. **84**. 38; Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 101.)

Ed. Schaer, Ueber einige *Unterschiede der im Handel vorkommenden Salicylsäure.* Diese Unterschiede betreffen namentlich den Aggregatzustand, die Löslichkeitsverhältnisse und den Geschmack. (Ber. Chem. Ges. **10**. 88.)

Zetter, Ueber *Phenanthren.* Vf. hat mit dem Studium der Halogenderivate dieses Körpers begonnen. Zunächst erhielt er bei erschöpfender Chlorirung einer Eisessiglösung des Phenanthrens in der Kälte die nadelig krystallisirte Verbindung $C_{14}H_8Cl_2Cl_4$, welche also ein Additions- und Substitutionsproduct vorstellt und ihr Analogon beim Anthracen findet. Weitere Mittheilungen sollen bald folgen. Ebenso sind das Anthracen, Anthrachinon und Alizarin auf die höher halogenirten Derivate in Untersuchung genommen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 89.)

A. Faust, Ueber *Rhamnoxanthin* und *Rhamnoxanthinsäure.* Casselmann stellte das Rhamnoxanthin (Frangulin) zuerst rein dar, übersah aber dabei die glykosidische Natur desselben, berechnete deshalb aus seinen Analysen eine zu niedrige Formel dafür, und liess in Folge dieser Umstände das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Rhamnoxanthin, die Nitrorhamnoxanthinsäure, in schwer zu begreifenden Beziehungen zum Rhamnoxanthin selbst. Nach Kubly enthält die Faulbaumrinde neben dem Rhamnoxanthin ein Glykosid, *Avornin*, und dieses spaltet sich in Zucker, eine Säure, Avorninsäure, und ein amorphes Harz. Des Vf's. Versuche haben ergeben, dass das Avornin nichts anderes als unreines Rhamnoxanthin, und die Avorninsäure, die unten näher zu besprechende Rhamnoxanthin-(Frangulinsäure) ist; ein amorphes Harz tritt bei der Spaltung von reinem Rhamnoxanthin nicht auf, es war dies nur eine Verunreinigung.

Zur Darstellung des Rhamnoxanthins extrahirt man die Faulbaumrinde mit warmem 90procent. Weingeiste, destillirt von der Tinctur den Weingeist theilweise ab, fällt ihn darauf mit Bleizucker aus, filtrirt, schlägt aus dem Filtrate das Rhamnoxanthin mit Bleiessig nieder, wäscht diese rothe Bleiverbindung mit Weingeist, vertheilt sie unter Weingeist, zersetzt sie durch Schwefelwasserstoff, erhitzt zum Kochen, filtrirt vom Schwefelblei ab und reinigt das beim Erkalten herausgefallene Rhamnoxanthin durch Umkrystalliren aus heissem Weingeiste. Das so erhaltene Rhamnoxanthin besitzt die von Casselmann angegebenen Eigenschaften. Den Schmelzp. giebt derselbe aber irrthümlich zu 249° an, denn Vf. fand ihn an C's. Präparate zu 225, und an den seinigen zu 226°. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Rhamnoxanthin in Zucker und Rhamnoxanthinsäure gespalten. Um diesen Process ungezwungen erklären zu können, muss die bisherige Formel des Rhamnoxanthins — $C_{12}H_6O_6$ um $3^1/_2$ Mal vergrössert, mithin in $C_{40}H_{20}O_{20}$ umgewandelt werden.

$C_{40}H_{20}O_{20}$	$C_{28}H_8O_8$	$+ C_{12}H_{12}O_{12}$
Rhamnoxanthin.	Rhamnoxanthinsäure.	Zucker.

Die Rhamnoxanthinsäure $= C_{28}H_8O_8 + 3HO$ krystallisirt in orangegelben bis braunen Nadeln oder quadratischen Tafeln, schmilzt bei 252—254°, sublimirt unter theilweiser Zersetzung, löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in kochendem mit röthlicher Farbe, ziemlich in kaltem und leicht in heissem Weingeiste, nicht in Alaunlösung, mit kirschrother Farbe in Kalilauge, wird beim Ueberleiten über glühenden Zinkstaub zu Anthracen ($C_{28}H_{10}$) reducirt Beim Erhitzen für sich verliert sie den letzten Rest der $3HO$ erst bei 180°. (Ztschr. des allg. österr. Ap.-Ver.; Pharm. Centralh. **18**. 26.)

P. Schützenberger, Ueber ein *neues Derivat der Eiweisskörper.* Als Vf. etwa 10 Kgrm. Eiweiss mit Baryt zersetzte, gelang es ihm, etwa 50 Grm. eines neuen amidartigen Körpers zu isoliren. Die Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Barytwasser auf Albumin bei 130° entsteht, wurde durch Kohlensäure gefällt, filtrirt und concentrirt; es schieden sich daraus Krystalle ab, welche der Hauptsache nach aus einem Gemenge von Leucin, Tyrosin

und Butalamin bestanden. Die syrupartige Mutterlauge wurde von Neuem mit Wasser verdünnt, mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure behandelt, um den durch Kohlensäure nicht fällbaren Baryt zu beseitigen. Nach der Filtration und Concentration schieden sich abermals Krystalle ab. Aus den beiden ersten Abscheidungen dieser Art konnte der betreffende Körper dargestellt und durch eine grosse Reihe fractionirter Krystallisationen gereinigt werden. Derselbe ist von kreideartigem Aussehen, krystallisirt in mehr oder weniger voluminösen Haufen, löst sich in Wasser von 16° im Verhältnisse von 5,3:100 und ist in heissem Wasser löslicher, sehr wenig löslich in kaltem 90proc. Alkohol, löslicher in warmem, unlöslich in Aether. Bei Abschluss der Luft erhitzt beginnt er erst bei 245 bis 250° unter gleichzeitiger Zersetzung zu schmelzen. Man erhält dann 1. Wasser und das Carbonat einer flüchtigen Base, welche beide Substanzen sich in der Vorlage zu einer farblosen Flüssigkeit condensiren, in der Krystallblättchen schwimmen; diese Flüssigkeit besitzt eine stark alkalische Reaction, giebt mit conc. Salzsäure Nebel und erinnert in Geruch und Geschmack an Rettig; 2. ein weisser schneeiger Sublimat an den Wänden der Retorte; 3. eine gelbe Flüssigkeit, welche in der Retorte zurückbleibt und beim Erkalten erstarrt.

Das neue Derivat des Albumins hinterlässt, mit einigen Tropfen Salpetersäure auf Platinblech erhitzt, nach dem Abdampfen einen gelben Rückstand, welcher mit Kali orange wird. Das Millon'sche Reagens, sowie die mikroskopische Untersuchung zeigen, dass nicht die geringste Spur von Tyrosin darin enthalten ist. Die Elementaranalyse gab $C_7H_{11}NO_2$. Das Carbonat, mit Salzsäure neutralisirt, giebt eine Lösung, welche mit Platinchlorid ein schönes gelbes krystallinisches Doppelsalz von der Formel $Pt + Cl_4 2(ClHC_5H_{11}N)$ giebt. Die ölige Base, welche nach Rettig riecht und schmeckt, lässt sich durch Destilliren mit Kalkwasser isoliren und besitzt die Zusammensetzung des Collidins. Vf. wird dieselbe genauer untersuchen. Der weisse Sublimat hat die Eigenschaften des Butalanins, und der nicht flüchtige, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche geschmolzene Rückstand entspricht der Formel C_7H_9NO. Hiernach lässt sich die pyrogene Reaction durch folgende beiden Gleichungen ausdrücken:

$$C_7H_{11}NO_2 = H_2O + C_7H_9NO,$$
$$2C_7H_{11}NO_2 = CO_2 + C_5H_{11}N + C_5H_{11}NO_2.$$

Vf. schlägt für die amidartige Base den Namen *Tyroleucin* vor. Das Leuceïn, $C_6H_{11}NO_2$, welches Vf. früher besprochen hat, findet sich zugleich mit dem Butalanin in reichlichen Mengen in den krystallinischen Abscheidungen, welche das Tyroleucin geliefert hatte. Es kann daher als eine Verbindung zu gleichen Aequivalenten von Tyroleucin und Butalanin betrachtet werden:

$$C_7H_{11}NO_2 + C_5H_{11}NO_2 = 2\,C_6H_{11}NO_2.$$

Vf. hat in der That sehr häufig beobachtet, dass die Amidosäuren, wenn sie in wässeriger oder alkoholischer Lösung miteinander gemischt sind, eine ausgesprochene Neigung besitzen, in äquivalenten Verhältnissen zusammen zu krystallisiren und sich durch fractionirte Krystallisation nicht merklich trennen lassen. Ueberdies verhält sich das Leuceïn in der Wärme wie das Tyroleucin; nur der weisse Sublimat von Butalanin ist reichlicher. (C. r. **84**. 124.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. H. Church, Einige *Pflanzenanalysen*. Vf. hat in folgenden Pflanzen: Lactuca sativa, Chondrus crispus, Nasturtium officinale, Fagus sylvatica, Ulmus campestris, Triticum sativum die näheren Bestandtheile: Wasser, Eiweiss, Stärke, Zucker, Gummi, Cellulose, Chlorophyll, Fett und Asche bestimmt und auch bei einigen die Zusammensetzung der Asche festgestellt. (Journ. of Bot. 1876. 71; Arch. Pharm. [3] **10**. 60.)

Ed. Lippmann und **J. Hawliczek**, Ueber das *künstliche Bittermandelöl*. (Wien. Sitzungsber. **74**. 171; C.-Bl. 1876. 806.)

P. Latschinoff. Ueber die *Oxydation des Cholesterins mit übermangansaurem Kali*. Hierbei wurden drei einbasische Säuren erhalten: Cholestensäure, $C_{26}H_{42}O_4$, Oxycholestensäure, $C_{26}H_{42}O_5$ und Dioxycholestensäure, $C_{26}H_{42}O_6$. Die Säuren sind in Ammoniak löslich und liefern amorphe Niederschläge mit allen Metallen, ausser den Alkalien. Die Salze der Dioxycholestensäure sind nur in Benzol, die der Oxycholestensäure in Benzol u. Aether und die der Cholestensäure in Benzol, Aether und Alkohol löslich. Alsdann führt der Autor noch einige Betrachtungen an, welche ihn bewegen, die Formel des Cholesterins abzuändern, und schlägt die folgende, $C_{35}H_{42}O[(C_5H_8)_5H_2O]$, vor. In diesem Falle sind die Zusammensetzungen der Säuren durch $C_{35}H_{40}O_4$, $C_{35}H_{40}O_5$ und $C_{35}H_{40}O_6$ auszudrücken. (Ber. Chem. Ges. **10**. 82.)

G. Bergeron und **J. Clouet**. Ueber die *Giftigkeit des Fuchsins*. Schon Charvet hat gezeigt, dass subcutane Fuchsininjectionen in der Stärke von 2 Grm. (aufgelöst in 20 Grm. Weingeist und 120 Grm. Wasser) keinerlei Vergiftungserscheinungen hervorzurufen im Stande sind. Es zeigte sich wiederolt, dass ein Mensch innerhalb 8 Tagen ohne alle Gefahr allmälig 3,2 Grm. Fuchsin einnehmen kann. Nur als man die Dosis bis zu 1 Grm. steigerte, trat ein leichtes, jedoch vorübergehendes allgemeines Uebelbefinden ein. Das Fuch-

sin war völlig arsenfrei. Hiernach scheint eine Färbung des Weines mit reinem Fuchsin in Anbetracht der grossen Verdünnung des Farbstoffes ungefährlich. Eine merkwürdige Beobachtung wurde bei einem Menschen gemacht, dessen Urin seit längerer Zeit einen reichlichen Albumingehalt zeigte. Sogleich nach den ersten 0,05 Grm. Fuchsin verschwand der Albumingehalt vollständig aus dem Harne. Die Dosis wurde eine Woche lang jeden Tag wiederholt und verstärkt, der Harn täglich untersucht und noch drei Monate nach der Versuchszeit die völlige Abwesenheit des Albumins im Harne constatirt. (Pol. J. **223.** 105.)

B. Zöller. *Kaliumxanthogenat als Conservirungsmittel.* Die Wirksamkeit des Kaliumxanthogenates wird sicherlich von keinem der bekannten Conservirungsmittel übertroffen. Eine geringe Menge des Salzes menschlichem Harne zugefügt, schützt denselben nun seit Jahresfrist vor Fäulniss und Verschimmelung. Ebenso klärten sich Pflanzensäfte durch einen kleineren Zusatz des Xanthogenates vollkommen, und trotzdem sie nun schon acht Monate verschlossen und unverschlossen aufbewahrt sind, blieben sie doch ohne alle Schimmelbildung und Zersetzung. Dabei nehmen die Pflanzensäfte keinen Geschmack an und können ohne Schaden genossen werden. Grotz versetzte Anfangs October Traubenmost mit Kaliumxanthogenat und nach beinahe drei Monaten besitzt dieser Most den Wohlgeschmack und die Süsse des frischen. Auch genossen zahlreiche Personen erhebliche Quantitäten von dem conservirten Getränke ohne jegliche Beschwerden. Vf. ist nicht zweifelhaft darüber, dass das Kaliumxanthogenat wegen seiner Billigkeit, leichten Anwendung und Unschädlichkeit, der geringen Menge, welche man zum Conserviren bedarf etc. sich in jeder Haushaltung einbürgern wird. Ebenso dürfte die Medicin das jede Fäulniss und Schimmelbildung verhindernde Xanthogenat innerlich und äusserlich anwenden; um etwaige Wirkungen des Kaliums zu eliminiren, könnte man ja für medicinische Zwecke das Natriumxanthogenat wählen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 52.)

Dünkelberg und **Bürkli.** Ueber die *Beseitigung und Ausnutzung der städtischen Canalwässer.* Neun Thesen, angenommen auf der 4. Vers. d. D. Ver. f. öff. Gesundheitspfl. in Düsseldorf am 1. Juli 1876. (Pol. J. **223.** 214.)

A. Geheeb. Ueber *bleihaltigen Spiritus Formicarum.* (Arch. Pharm. [3] **10.** 41.)

Ed. Hirschsohn. Beiträge zur *Chemie der wichtigeren Harze, Gummiharze und Balsame.* Die erste Anregung zur Bearbeitung des in vorliegender Abhandlung behandelten Themas erhielt Vf., als er sich vor zwei Jahren mit der von der medicinischen Facultät gestellten Preisaufgabe Vergleichende Untersuchungen der wichtigeren im Handel erscheinenden Sorten des Galbanum- und Ammoniakgummis beschäftigte. Der Bearbeitung der beiden eben genannten Gummiharze fügte er die vom Sagapen und Opopanax hinzu. Diese Arbeit, welche im Jahre 1875 veröffentlicht worden ist (1875, 552, 664), beweist, dass die genannten Gummiharze sich mittels chemischer Reactionen diagnosticiren lassen. Denn wie die Resultate der oben citirten Arbeit zeigen, lassen sich die obengenannten Gummiharze in 3 Gruppen eintheilen: 1. in solche, welche schwefelhaltig sind und bei der trocknen Destillation mit anderen Producten Umbelliferon geben — *Sagapen.* 2. in solche, welche keinen Schwefel enthalten, wohl aber bei der trocknen Destillation Umbelliferon geben — *Galbanum und afrikanisches Ammoniak.* 3. in solche, welche weder Schwefel enthalten, noch bei der trocknen Destillation Umbelliferon geben — *persisches Ammoniak und Opopanax.*

Die bei der trocknen Destillation Umbelliferon gebenden Galbanum und afrikan. Ammoniak lassen sich leicht durch das Verhalten zur Salzsäure unterscheiden, indem Galbanum mit dem genannten Reagens eine gelbrothe oder violette Färbung giebt; das afrikanische Ammoniak aber nicht. Opopanax und persisch. Ammoniak sind in ihrem Verhalten gegen Chlorkalklösung verschieden, da letztgenanntes Gummiharz davon orangegelb gefärbt wird, ersteres nicht.

Wie die in der oben citirten Arbeit ausgeführten quantitativen Versuche zeigen, besitzen wir ferner in dem Verhalten der genannten Gummiharze zum Petroleumäther ein gutes Mittel nicht allein zur Unterscheidung der Gummiharze von einander, sondern auch zur Werthbestimmung der einzelnen Sorten, wie endlich zur Nachweisung etwaiger Verfälschungen. Denn der Petroleumäther muss aus einer guten persischen Galbanumsorte mindestens 15 p. c., aus einer levantischen in Körnern mindestens 6 p. c., aus einer levantischen in Massis mindestens 7 p. c. aufnehmen. Das persische und afrikanische Ammoniak müssen an Petroleumäther 3 p. c. vom Gesammtgewichte der Droguen abgeben, das persische Sagapen mindestens 15 p. c., das levantische aber 16 p. c. und endlich Opopanax 4 p. c. Nach dem Erwärmen auf 120°C. dürfen die Rückstände des Petroleumätherauszuges bei dem Galbanum und Ammoniacum höchstens 1 p. c., beim persisch. Sagapen höchstens 5 p. c., beim levantischen Sagapen höchstens 12 p. c. und endlich beim Opopanax höchstens 3 p. c. vom Gesammtgewichte der Droguen betragen, d. h. es muss Petroleumäther beim Galbanum und Ammoniak fast nur ätherisches Oel, bei den anderen Gummiharzen auch Harzsubstanz extrahiren.

Die erhaltenen Resultate machten es wünschenswerth, auch die übrigen Gummiharze und Harze einer ähnlichen Untersuchung zu unterwerfen und so hat Vf. im Laufe der Zeit alle ihm zugänglichen Harze, Gummiharze und Balsame bearbeitet. Er theilt die Resultate

dieser ausführlichen Untersuchungen mit, indem er zuerst die Reagentien aufzählt und die Manipulationen der Untersuchung beschreibt und dann auf die einzelnen Harze etc. speciell eingeht. (Pharm. Ztschr. f. Russl. 16. 1.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Krocker, *Chemische Analyse fossiler Knochen* aus der Höhle von Olkuzs in Russisch-Polen. Die erhebliche Menge der in der Höhle südlich von Olkuzs bei dem Dorfe Wierzbanowice, nahe der schlesischen Grenze in Russisch-Polen vorkommenden, in einer erdig-kalkigen Masse eingelagerten fossilen Knochen zeigen eine so gleichartige Beschaffenheit, dass auf sehr lange Zeit währende gleiche Bedingungen der Veränderung geschlossen werden muss. Da es von mehrfachem Interesse ist, die nach so langer Zeit erfolgten Veränderungen genau kennen zu lernen, so wurde von einer grösseren Menge von jenem Ort hierher gesendeter Knochenreste, welche nach Beurtheilung von Hensel fast sämmtlich von dem Höhlenbär (ursus spel.) stammten, der mittlere 6 Cmtr. lange Theil eines Oberschenkelknochen zur Untersuchung verwendet. Die qualitative Prüfung ergab zunächst, dass verkohlende organische Substanz sowie Stickstoff noch deutlich nachweisbar sei, während ausser den charakteristischen Bestandtheilen, Phosphorsäure, Kalkerde, Magnesia und Kohlensäure sich nur eine höchst geringe Menge von Fluor, fast vollständige Abwesenheit von Eisen und Alkalien, keine erkennbare Menge von schwefelsauren und Chlorverbindungen zu erkennen gaben. Nur durch lange Einwirkung von Wasser können solche Veränderungen möglich werden. Wenn bei der quantitativen Analyse die Kohlensäure als kohlensaurer Kalk, die Phosphorsäure als dreibasisches Kalk- und Magnesiasalz berechnet wurden, so blieb eine sehr geringe Menge Kalkerde als Rest, welche in nachstehender Zusammenstellung mit Fluor verbunden aufgeführt ist.

In 100 Thln. wurden gefunden:

Feuchtigkeit	7,266 p. c.
Organische Substanz	7,533 „
Kalkerde	46,368 „
Magnesia	0,108 „
Kohlensäure	4,333 „
Phosphorsäure	34,176 „
Fluor, Eisen . . Spuren,	
	99,784 p. c.
Stickstoff	0,785 p. c.

Nach der erwähnten Berechnung ist die Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	7,266	
Organische Substanz	7,533	mit 0,785 Stickstoff,
dreibasisch phosphorsaure Kalkerde	74,332	mit 34,049 Phosphorsäure,
dreibasisch phosphorsaure Magnesia	0,235	mit 0,127 Phosphorsäure.
Kohlensaure Kalkerde	9,847	
Fluorcalcium	0,723	
Eisenoxyd . . Spuren.		
	99,936	

Die Zusammensetzung der erdig-kalkigen Masse, welche in Umgebung der Knochen in grösserer Menge angetroffen wird, war in einer Probe derselben hingegen folgende:

Feuchtigkeit	13,743	
Organische Stoffe	11,866	mit 0,60 Stickstoff,
dreibasisch phosphorsaure Kalkerde	45,512	mit 20,854 Phosphorsäure,
Kohlensaure Kalkerde	5,900	
Kali	0,096	
Eisenoxyd und Thonerde	1,938	in Salzsäure löslich,
Kleine Menge Magnesia, Natron, Schwefelsäure,		
Chlor etc.	1,145	
Sand, Thon	19,800	
	100,000	

Die grosse Reinheit der Knochenstücke von Eisen, Sand etc., die leichte Zerreiblichkeit derselben bei sehr hohem Gehalt an Phosphorsäure, wie einen solchen nur die besten Sorten von Spodium nachweisen, würden bei der erheblichen Menge des Rohmaterials auf eine Verwendung in der Landwirthschaft, besonders nach Aufschliessen mit Schwefelsäure hin-

weisen. Die Schwierigkeit jedoch, das Material in reinem Zustand zu sammeln und andere örtliche Hindernisse scheinen dieser sonst sehr zweckmässigen Verwendung entgegenzustehen, während von der nächsten Umgebung nur von der erdigen, kalkigen Masse, welche freilich leicht wechselnde Zusammensetzung zeigen wird, für Düngung der Felder Anwendung erfolgt. (Der Landwirth 1876, 3. Nov.; vom Vf. mitgetheilt.)

7. Analytische Chemie.

Champion und Pellet, Ueber die *Bestimmung des Phosphors und Arsens durch molybdänsaures Ammoniak.* Nach Boussingault enthält das Phosphormolybdat 3,73 p. c. Phosphorsäure oder 1,63 Phosphor; nach Lipowitz 3,607 Phosphorsäure = 1,57 Phosphor, eine Differenz, welche man in den meisten Fällen vernachlässigen kann. Die Vff. haben gefunden, dass die Concentration der Flüssigkeit einen grossen Einfluss auf die zur vollständigen Fällung des Niederschlags nöthige Zeit ausübt, dass man aber die Operation unter Beobachtung folgender Vorsichtsmassregeln leicht ausführen kann. Man löst 100 Grm. Molybdänsäure in 150 C.-C. gewöhnlichem Ammoniak und 80 C.-C. Wasser und giesst die Lösung tropfenweise in eine Mischung von 500 C.-C. reiner Salpetersäure und 300 C.-C. Wasser. Man schüttelt, lässt absetzen und filtrirt hierauf. Man bringt von dieser Lösung soviel in eine Schale, dass ihr Gehalt an Molybdänsäure ungefähr 50 Mal grösser ist als die vorausgesetzte Menge Phosphorsäure, setzt Ammoniak hinzu, um eine Flüssigkeit alkalisch zu machen, concentrirt die zu bestimmende Phosphorsäurelösung möglichst und mischt beide Flüssigkeiten. Hiernach erhöht man die Temperatur auf 70—80°, setzt schnell einen Ueberschuss von Salpetersäure bis zur Gelbfärbung hinzu, schüttelt lebhaft, um die Bildung des Niederschlages zu beschleunigen, filtrirt durch ein gewogenes Filter, wäscht und trocknet bei 100—110°. Die filtrirte Flüssigkeit muss farblos sein. Wenn sie noch gelb gefärbt erscheint, so ist die Fällung nicht vollständig. In diesem Falle löst man den Niederschlag auf dem Filter durch Ammoniak, dampft ein, säuert durch Salpetersäure an etc. — In derselben Weise kann man zur Bestimmung der Arsensäure verfahren. Hält man hierbei die beschriebenen Bedingungen genau ein, so erhält man einen Niederschlag, welcher im Mittel 5,1 p. c. Arsensäure oder 3,3 p. c Arsen enthält. (Bull. Soc. Chem. Par. [N. S.] **27.** 6.)

W. Kirchmann, *Darstellung und Aufsuchung der Aminbasen durch Herstellung ihrer Alaune.* Im Anschluss an seine frühere Arbeit (1876, 695) theilt Vf. jetzt mit, dass seine ferneren Arbeiten in ihm die Ueberzeugung wachgerufen, dass zur Darstellung und Auffindung aller natürlich vorkommenden Amine es keine bessere Methode giebt, als die in seinem bezeichneten Referat beschriebene Extraction des Rohmaterials bei c. 100° C. mit Kohlensäure und die Fixirung derselben in der brillanten Krystallform der Alaune. Vor Kurzem behandelte er 60 Grm. trockne Früchte von Heracleum asperum, dieselben wurden zerquetscht, mit überschüssiger Sodalauge angefeuchtet, in der Siedehitze mit Kohlensäure extrahirt; die Kohlensäure hatte beim Austritt aus dem Apparate ätherisches Oel und eine Aminbase aufgelöst, gab die Aminbase an mit H_2SO_4 gesäuertes Wasser ab und behielt das ätherische Oel, in diesem Falle wohl Octylcapronat und Acetat, bei sich und entführte dasselbe in die Luft. Die saure Lösung des schwefelsauren Amins wird mit Thonerdehydrat übersättigt, filtrirt, durch Verdampfen bis zum Krystallhäutchen eingeengt und man erzielt im ersten Anschuss 2—3 Grm. Alaun, dessen Alkalitype durch eine Aminbase ausgefällt war. Der Alaun wurde mit Wasser gelöst, Natronlauge bis zur Ausfällung der Thonerde zugesetzt und mit Chloroform die reine Base gesammelt. Dieselbe war nach dem Verdunsten des Chloroforms als ein nicht leicht krystallisirbares Fluidum von ganz coniinartigem Geruche vorhanden. Die Chlorverbindung krystallisirte zwar in Nadeln, war aber leicht zerfliesslich. Mit Chloroform und alkoholischer Aetznatronlösung gab die Basis nicht den charakteristischen Geruch der Carbylamine; also ein Monamin ist die Heracleumbase nicht. Zu genaueren Bestimmungen sowohl als auch zur Herstellung grösserer Mengen des Alauns, der jedenfalls auch in diesem Falle die contanteste Verbindnng ist, fehlt es dem Vf. an Rohmaterial, was auch für seine z. Z. rein hodegetischen Ziele nebensächlich ist. Fruct. Anethi graveolentis gaben ebenso behandelt eine reiche Ausbeute eines Aminalaunes. (Arch. Pharm. [3] **10.** 43.)

8. Technische Chemie.

R. Werdermann, *Extraction von Gold und anderen Metallen aus ihren Erzen.* Vf. hat sich in London ein Verfahren patentiren lassen, durch welches namentlich solche Gold- und Silbererze, die Arsen- und Antimonverbindungen enthalten und allen bisher bekannten Gewinnungsmethoden widerstehen, mit Vortheil zu Gute gebracht werden können. Er verwandelt entweder die Schwefelverbindungen durch Ozon in Sulphate oder durch Sauerstoff oder Ozon in Oxyde nach Ausscheidung des Schwefels und Arsens (oder eines Theiles davon) durch Wasserstoff. Ueber die weitere Verarbeitung der Sulphate resp. Oxyde verweisen wir auf das Original. (Oest. Ztschr. **25.** 49.)

Studien über die Reinigung des Leuchtgases,

von

Dr. H. Bunte.

Die Entfernung der Kohlensäure aus dem Leuchtgase ist ein Theil der Reinigung des Gases überhaupt. Das natürliche Reinigungsmaterial für das Leuchtgas ist das bei der Destillation der Steinkohle entstehende Ammoniak. Schon ohne weiteres Zuthun übt das Ammoniak die Function eines Reinigungsmittels dadurch aus, dass es sich in dem bei der Destillation der Steinkohle entstehenden Wasser, dem Gaswasser, auflöst und die an sich im Wasser wenig löslichen Gase (CO_2 und SH_2) zu kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium verdichtet. Die Menge des bei der Destillation der Steinkohle entstehenden Ammoniaks ist jedoch gegenüber den anderen Gasen, CO_2 und SH_2, verhältnissmässig gering, obwohl sehr wechselnd, je nach dem Stickstoff-, Schwefel- und Wassergehalte der verwendeten Kohle. Im Allgemeinen wird die gleichzeitig mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff erzeugte Ammoniakmenge einen Bruchtheil der ersteren ausmachen, und es lässt sich nach den vorhandenen Analysen das Volumenverhältniss von Ammoniak zu Kohlensäure plus Schwefelwasserstoff etwa wie 1:4 bis 1:6 annehmen. Das Ammoniak verbindet sich mit der CO_2 und dem SH_2 nach einfachen Volumenverhältnissen; abgesehen von den Zwischenstufen, die bei der Verbindung von CO_2 und NH_3 auftreten, sind die einfachsten Verhältnisse folgende:

1 Vol. CO_2	+	2 Vol. $(NH_3)_2$ + H_2O	=	$(NH_4)_2CO_3$	neutrales Salz.
1 Vol. CO_2	+	1 Vol. NH_3 + H_2O	=	$NH_4.CO_3.H$	saures Salz.
1 Vol. SH_2	+	2 Vol. $(NH_3)_2$	=	$S(NH_4)_2$	Schwefelammonium.
1 Vol. SH_2	+	1 Vol. NH_3	=	$NH_4.S.H$	Ammoniumsulphydrat.

Die Verbindung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes mit Ammoniak findet jedoch nur zwischen verhältnissmässig engen Temperaturgrenzen Statt. Wird diese Grenze überschritten, so zeigen die neben einander befindlichen gemischten Gase kein oder nur ein sehr geringes Bestreben sich zu vereinigen. Kohlensäure, Wasser und Ammoniak vereinigen sich nur bei Temperaturen unter 58° zu kohlensaurem Salze; umgekehrt zerfällt das kohlensaure Ammoniak bei dieser Temperatur in seine Bestandtheile CO_2, H_2O, NH_3. Diesen Vorgang bezeichnet man als Dissociation: Zersetzung oder Aufhebung der chemischen Verwandtschaft durch Vermehrung der Gas- (resp. Dampf-) Spannung der Componenten mittels Temperaturerhöhung.

Das Gleiche findet bei Schwefelwasserstoff und Ammoniak Statt. Bineau, Deville und neuerdings Horstmann u. A. haben gezeigt, dass bei der Vermischung von Schwefelwasserstoff mit Ammoniakgas bei Temperaturen über 57° keine chemische Vereinigung der beiden Gase Statt findet. Dieselbe erfolgt vielmehr erst bei niedrigeren Temperaturen allmälig. Bei Gegenwart von Wasser finden analoge Vorgänge Statt, wenn sich auch die Zersetzungstemperaturen verschieben. Die entstandenen Verbindungen lösen sich im Wasser auf; ist die Zersetzungstemperatur überschritten, so lösen sich die einzelnen Gase im Verhältnisse ihrer Absorptionscoëfficienten, welche ziemlich complicirte Functionen der Temperatur sind und von der Gegenwart anderer Gase in noch nicht genügend bekannter Weise beeinflusst werden.

Die zuletzt berührten Verhältnisse spielen bei dem sogen. Hills'schen Verfahren der Regeneration des Ammoniakwassers durch Erwärmen der Lösung eine wichtige Rolle, und geben die Erklärung für das eigenthümliche Verhalten der Ammoniaksalze bei diesem Processe.

Aus dem eben besprochenen Verhalten der Ammoniaksalze geht hervor, dass sich die im Rohgase gemischten Gase CO_2, SH_2, NH_3 bei der Condensation allmälig zu Salzen verdichten und in dem gleichzeitig abgeschiedenen Wasser lösen. Um eine Unterlage für die folgenden Betrachtungen zu gewinnen, möge der Einfachheit wegen angenommen werden, dass die im Rohgase enthaltenen Volumen

	NH_3		CO_2		SH_2	sich verhalten
wie	1	:	4	:	2	resp. dass das Rohgas
	0,5 p. c.		2 p. c.		1 p. c.	der betreffenden Bestandtheile enthalte.

Da Kohlensäure u. Schwefelwasserstoff sich unter den zu betrachtenden Verhältnissen vollkommen analog verhalten, so soll vorzüglich nur die Kohlens. betrachtet werden. Wie man aus den oben angegebenen Verbindungsverhältnissen 1 Vol. NH_3 : 1 Vol. CO_2 = saures Salz, 2 Vol. NH_3 : 1 Vol. CO_2 = neutrales Salz bei Vergleichung mit dem im Gase vorhandenen Volumverhältnisse (1 Vol. NH_3 : 4 Vol. CO_2) ersieht, ist eine weit grössere Menge von Kohlensäure im Gase vorhanden, als zur Bildung von saurem Salze nothwendig wäre (die 4fache Menge, für neutrales Salz die 8fache Menge). Man hat daraus geschlossen, dass im Gaswasser saures kohlensaures Ammoniak enthalten sei. Dies wird in der That meistens der Fall sein, wenn das Gaswasser zur Berieselung der Scrubber verwendet wird, und wenn sämmtliche Condensationswässer in eine gemeinschaftliche Grube fliessen, aus welcher die Probe entnommen ist. Sammelt man jedoch das in den verschiedenen Fabricationsapparaten condensirte Wasser gesondert, so ergiebt die Untersuchung nicht nur einen sehr wechselnden Gehalt des Wassers an Ammoniak (meist steigend mit der Entfernung von der Retorte, resp. mit der Abkühlung des Gases), sondern auch eine grosse Verschiedenheit in dem Verhältnisse der Kohlensäure zum Ammoniak.

Zur leichten und schnellen Ausführung einer solchen Bestimmung des Verhältnisses von Kohlensäure u. Ammoniak (beziehungsweise SH_2 : NH_3), soll später eine Methode mitgetheilt werden.

Eine solche Untersuchung ergiebt, dass das Ammoniakwasser aus der Hydraulik und dem Condensator meist kein saures kohlensaures Salz enthält, trotzdem, dass ein grosser Ueberschuss an Kohlensänre vorhanden ist; dagegen findet sich in diesem Wasser neben neutralem Salze freies Ammoniak. Diese Thatsache erklärt sich aus den oben angeführten Eigenschaften der Ammoniaksalze leicht. Bei der Temperatur der Hydraulik und des Condensators konnte nur ein Theil der vorhandenen Gase (je nach der Gasspannung, sogen. Dissociationsspannung, der einzelnen Bestandtheile) sich zu Salzen vereinigen; die noch unverbundenen Gase lösten sich im Verhältnisse ihrer, der Temperatur entsprechenden Absorptionscoëfficienten, und da der letztere für Ammoniak weit grösser ist als für die beiden anderen Gase, so findet sich im Absorptionsmittel, dem Gaswasser, freies Ammoniak, das sich aus einer kohlensäurereichen Atmosphäre niedergeschlagen hat.

In den mit Gaswasser berieselten Scrubbern fand sich eine geringe Menge sauren Salzes neben viel neutralem Salze. Dagegen hat man bekanntlich in den hinter den Scrubbern liegenden Fabricationsapparaten in Gasleitungsröhren und auch in unberieselten Coaksscrubbern Salzkuchen beobachtet, die aus Krystallen von saurem kohlensauren Ammoniak bestehen.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich Folgendes für die Ausnutzung des bei der Destillation der Steinkohle entstehenden Ammoniaks zur Reinigung des Gases:

1. Verwendung der getrennt gesammelten Condensationswässer aus Hydraulik und Condensator, die häufig freies Ammoniak, das mindestens die Hälfte seines Volumens an Kohlensäure zu verdichten vermag, enthalten.

2. Möglichst niedrige Temperatur der mit Ammoniakwasser berieselten Scrubber, resp. des Ammoniakwassers, um ein möglichst grosses Volumen Kohlensäure (auf

1 Vol. NH_3 : 1 Vol. CO_2) zu absorbiren und saures Salz zu erzeugen.* Allein selbst unter den günstigsten Umständen wird es nur möglich sein, wie bereits oben erwähnt, etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$, bei Bildung von neutralem Salze, was hauptsächlich der Fall ist, nur $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ der erzeugten CO_2 und SH_2 durch das gleichzeitig entstehende Ammoniak aus dem Gase zu entfernen. Man hat nun bereits vor langer Zeit vorgeschlagen, dem bei der Destillation gewonnenen Ammoniakwasser durch irgend welche Mittel (Behandeln mit Eisenoxyd, Durchleiten von Feuergasen etc.) den Schwefelwasserstoff und die Kohlensäure zu entziehen und das so kaustisch gemachte Ammoniakwasser von Neuem über die Scrubber zu pumpen und zur Reinigung zu verwenden.

Dass die Entfernung des Schwefelwasserstoffes und der Kohlensäure aus dem Gaswasser durch die vorgeschlagenen Mittel keine vollständige ist, versteht sich von selbst; allein wenn dies auch der Fall wäre, so müsste das jedes Mal erzeugte Ammoniakwasser mindestens 3—4, resp. 8—10 Mal regenerirt werden, um sämmtliche Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Mit anderen Worten: es müsste die 10fache Menge des bei der Destillation erzeugten Ammoniakwassers vollkommen regenerirt werden, um die Abscheidung der CO_2 und SH_2 aus dem Gase zu bewirken. Rechnet man auf 15 Cbmtr. Gas pro Centner Kohle 5 Liter Gaswasser, so müssten auf jeden Cbmtr. Gas mindestens ca. 3 Lit. vollkommen regenerirtes Gaswasser den Scrubber passiren, oder das gleichzeitig mit dem Gas producirte Ammoniakwasserquantum, $^1/_3$ Liter pro Cbmtr., müsste 3—10 Mal regenerirt werden.

Es ist klar, dass die Zahl der nothwendigen Regenerirungen und die Menge des zu regenerirenden Ammoniakwassers abhängt von dem Ammoniakgehalte desselben. Bei einem verdünnten Ammoniakwasser wird, falls zur Regeneration Erwärmung nöthig ist, eine unverhältnissmässig grosse Menge Wasser mit erhitzt, welche den grössten Theil des Brennmateriales absorbirt und die nachherige Abkühlung erschwert. Einen ebenso nachtheiligen Einfluss übt das Wasser auf die Absorption der Kohlensäure; eine starke Ammoniaklösung wird verhältnissmässig rascher und vollständiger die Kohlensäure absorbiren. Es wird demnach vom ökonomischen wie vom technischen Standpunkte aus von grösster Bedeutung sein, die Zahl der Regenerationen und die Menge des zu regenerirenden Ammoniakwassers möglichst klein zu machen durch Anwendung eines concentrirten ammoniakreichen Gaswassers. Es folgt hieraus unmittelbar, dass das bei der Gasproduction erzeugte Ammoniakwasser nicht direct zur Berieselung verwendet werden soll, dass es vielmehr nur als Quelle des Ammoniaks für die Darstellung einer concentrirten Reinigungsflüssigkeit, eines starken Ammoniakwassers benutzt werden soll. Das bei der Gaserzeugung in Hydraulik und Condensator verdichtete schwache Gaswasser kann wegen seines geringen Gehaltes an freiem Ammoniak zur Berieselung des letzten Scrubbers verwendet werden. Das direct erhaltene Gaswasser ist jedoch vollständig von dem zur Reinigung bestimmten zu trennen.

Ich halte diesen Punkt, der meines Wissens bisher in dieser Schärfe noch nicht betont wurde, für ganz wesentlich, und glaube, dass in der Anwendung concentrirten Ammoniakwassers der Schwerpunkt des ganzen Verfahrens liegt, so dass es vortheilhafter sein wird, den Schwefelwasserstoff (der stets viel weniger als die CO_2 beträgt) ebenfalls durch nasse Reinigung zu entfernen und die trocknen Eisenoxyd-Reiniger nur zur Entfernung der letzten Spuren SH_2 zu verwenden.

---

*Aus directen Beobachtungen ergiebt sich, dass selbst beim Durchleiten eines Kohlensäurestromes durch eine wässerige Lösung von kohlensaurem Ammoniak, die bis auf 0° abgekühlt ist, nur sehr schwer eine Lösung von reinem sauren Salze erhalten werden kann, sondern dass nur ein an saurem Salze reiches Gemisch mit neutralem Salze entsteht. Es würde demnach das feste saure Salz beim Lösen in Wasser schon bei 0° zersetzt werden. BERTHELOT hat ein analoges Verhalten beim $1^1/_2$fach sauren Salze beobachtet.

Es handelt sich nun zunächst darum, den Maximalgehalt an Ammoniak zu bestimmen, den die Reinigungsflüssigkeit, das Ammoniakwasser, besitzen kann. Obwohl es in mehr als einer Beziehung wünschenswerth ist, möglichst starkes Ammoniakwasser zur Berieselung anzuwenden, so darf eine gewisse Grenze nicht überschritten werden, weil das durch die Ammoniaklösung streichende Gas NH_3 aufnehmen, resp. einen Gehalt an Ammoniak nicht mehr an eine unter gegebenen Verhältnissen gesättigte Lösung abgeben und den Scrubber unrein verlassen könnte. Das im Gase enthaltene Ammoniak könnte zwar leicht durch Berieselung mit schwächerem Wasser aus der Hydraulik entzogen werden, allein das behufs Reinigung übergepumpte Ammoniakwasser würde nach jedesmaligem Gebrauche schwächer geworden sein und würde die Zufuhr neuer Ammoniakmengen verlangen; andererseits wird ein zu hoher Gehalt an Ammoniak zu Verlusten bei der Regeneration Veranlassung geben. Als passende Stärke kann diejenige bezeichnet werden, welche das Gaswasser besitzt, wenn es nach wiederholtem Ueberpumpen über den Scrubber einen Maximalgehalt an Ammoniak erreicht hat. Ein Gaswasser (A), das sich in einem nicht berieselten Scrubber vor den Reinigern gebildet hatte, enthielt folgende Mengen:

In einem Liter Gaswasser.

NH_3	CO_2	SH_2
36,21 Grm. = 47,46 Lit.	39,2 Grm. = 19,8 Lit.	14,8 Grm. = 9,7 Lit.
	$CO_2 + SH_2$	
	54,0 Grm. = 29,61 Lit.	

Auf 47,46 Lit. Ammoniak waren demnach 29,6 Lit. $CO_2 + SH_2$ absorbirt worden, so dass das Gaswasser eine ziemliche Menge sauren Salzes enthielt; das vorhandene Ammoniak war in diesem Falle sehr gut ausgenützt. Nach vorläufigen Versuchen werden durch den im Allgemeinen als Hills'sches Verfahren bezeichneten Regenerationsprocess etwa $^4/_5$ der im Gaswasser enthaltenen Kohlensäure und $^3/_4$ des vorhandenen Schwefelwasserstoffes aus dem Gaswasser ausgeschieden, während $^1/_5$, resp. $^1/_4$ der betreffenden Gase (CO_2 oder SH_2) im regenerirten Gaswasser zurückbleiben.

Die bei der Regeneration ausgetriebene Menge an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff kann von dem Ammoniakwasser wieder aufgenommen werden, d. h. das regenerirte Ammoniakwasser ist im Stande, mindestens ein drei Mal so grosses Gasvolumen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, als es schon enthält, bei der Ueberrieselung der Scrubber aus dem Gase aufzunehmen. Wendet man zur Reinigung des Gases ein Ammoniakwasser von oben angegebener Stärke an, so ergeben sich folgende Verhältnisse.

Gehalt des Wassers vor der Regeneration im Liter 47,5 Lit. NH_3 und 29,6 Lit. ($CO_2 + SH_2$). — Nach der Regeneration bei 10 p. c. Verlust an Ammoniak, das zwar für die Reinigung verloren geht, leicht aber als Sulphat gewonnen werden kann und durch nachherige Berieselung des Scrubbers bei richtiger Stärke wieder ersetzt wird. Im Lit. Wasser 42,75 Lit. NH_3 — 7,4 L. ($CO_2 + SH_2$). 22,2 Liter $CO_2 + SH_2$ sind entfernt worden. Diese 7,4 Lit. $CO_2 + SH_2$ sind im Ammoniakwasser mit 14,8 Lit. NH_3 zu neutralem kohlens. Salze und Schwefelammonium verbunden. — 42,75 — 14,8 = rund 28 Lit. NH_3 sind frei, welche mindestens noch 14 Lit. $CO_2 + SH_2$ zu binden vermögen, oder pro Cbmtr. Gas 1,4 p. c. dieser Verunreinigungen. Durch 1 Lit. des zur Reinigung verwendeten Ammoniakwassers obiger Stärke können demnach jedem Cbmtr. durch den Scrubber gehenden Gases 1,4 p. c. $CO_2 + SH_2$ entzogen werden. Hierbei ist vorausgesetzt, dass eine möglichst vollkommene Berührung des Gaswassers mit dem durchgehenden Gase durch die bekannten Vorrichtungen hergestellt wird, dass ferner das Gas theerfrei in den Scrubber tritt, um eine gleichmässige Berieselung zu ermöglichen, und dass endlich das übergepumpte Gaswasser stets dem Gasstrome entgegen vom Ausgangsscrubber zum ersten, von einem auf den anderen gepumpt wird. Es ist jedoch nur die Bildung von neu-

tralem Salze angenommen, während in der That mehr Kohlensäure aufgenommen werden kann, und sich um so mehr saures Salz bildet, je concentrirter die Lösung ist. Pro 1000 Cbmtr. Tagesproduction wären demnach 1 Cbmtr. Gaswasser über die Scrubber zu pumpen. Da ferner für continuirlichen Betrieb eine gleiche Menge Gaswasser in derselben Zeit regenerirt werden muss, um nach Erschöpfung der ersten Portion an deren Stelle zu treten, so wären für je 1000 Cbmtr. Gas ca. 2 Cbmtr. Gaswasser von obiger Stärke erforderlich.

Noch günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn ein starkes Ammoniakwasser angewendet werden kann. Nach den Mittheilungen von HUNT auf der British Assoc. of Gas Managers. (Journ. f. Gasbeleuchtung etc. 1876. p. 613) wurde auf den Windsor St. Gas-Works im Wascher ein Gaswasser von 1,060 spec. Gew. erzeugt, das im Liter 58 Grm. CO_2 und 8,9 Grm. SH_2 enthielt. Es darf bei der sorgfältigen Controle des Londoner Gases angenommen werden, dass das durch den Apparat gegangene Gas bezüglich des Ammoniakgehaltes die gesetzliche Grenze nicht überschritt. Ein Wasser obiger Stärke könnte dann ohne Weiteres nach der Regeneration zur Reinigung verwendet werden. Die angegebenen Gewichte entsprechen in 1 Lit. Gaswasser 29,9 Lit. CO_2 und 5,9 Lit. SH_2.* Das Gaswasser (B) enthält demnach in 1 Lit. 35,8 Lit. ($CO_2 + SH_2$). Nach der Regeneration enthält dieses Wasser noch rund 9 Lit. von beiden Gasen; 27 Lit. ($^3/_4$) sind entwichen und können beim Berieseln des Scrubbers wieder aufgenommen werden. Jeder Liter dieses Gaswassers B kann also 27 Lit. $CO_2 + SH_2$ absorbiren, während A 14 Lit. aufzunehmen vermag; die Wirksamkeit von B ist also abgesehen von der grösseren Energie bei der Absorption 1,9 Mal so gross für jeden Liter. Sollen, wie im vorhergehenden Falle, 1,4 p. c. $CO_2 + SH_2$ aus dem Gase entfernt werden, so müssen auf jeden Cubikmtr. producirten Gases $^1/_{1,93}$ = 0,52 Lit., also etwas mehr als 0,5 Cbmtr. pro 1000 Cbmtr. Gas über den Scrubber gehen oder $^5/_3$ Mal so viel Ammoniakwasser als bei der Erzeugung dieses Gasquantums entsteht. Unter sonst gleichen Umständen wird demnach bei Anwendung des Gaswassers von der Stärke B nur eine halb so grosse Menge Ammoniakwasser zu regeneriren, resp. überzupumpen und aufzubewahren sein als bei einer Stärke A. Die Ersparung an Brennmaterial, Arbeitskraft u. Anlagekosten liegt auf der Hand. Pro 1000 Cbmtr. Gasproduction und einen Gehalt des in den Scrubber eintretenden Gases von 1,4 p. c. ($CO_2 + SH_2$) oder der Entfernung dieser Menge aus dem Gase wird demnach bei continuirlichem Betriebe etwas über 1 Cubikmtr. Ammoniakwasser von ca. 76 Lit. oder 58 Grm. NH_3 pro Liter erforderlich sein. Für eine Maximalproduction von 24 Stdn. von 1 Mill. Cubikfuss = 28,000 Cubikmtr. wären etwa 30 Cbmtr. Gaswasser obiger Stärke nöthig (der Inhalt der Gaswassergruben auf dem Münchner Werke beträgt 204 Cbmtr.); die Hälfte, 15,0 Cbmtr., müsste pro 24 Stdn. über die Scrubber laufen, die andere Hälfte mit einer Reserve würde in derselben Zeit zu regeneriren sein. Wird nur die Entfernung eines Theiles der Verunreinigungen des Gases (Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure) beabsichtigt, so wird die Absorption sich vorzüglich auf die Kohlensäure erstrecken, obwohl eine gleichzeitige Absorption von Schwefelwasserstoff in nahezu dem Verhältnisse wie die beiden Gase im Gaswasser auftreten, nicht zu vermeiden ist.

Da jedes Volumen vom Ammoniakwasser absorbirten Schwefelwasserstoffes die Absorption eines gleichen Volumens Kohlens. verhindert, so wird es von den speciellen Umständen, bez. von dem relativen Verhältnisse des im Gase enthaltenen Schwefelwasserstoffvolumens zum Kohlensäurevolumen abhängen, wie weit die Kohlensäure ohne gleichzeitige Entfernung des Schwefelwasserstoffes absorbirt werden kann. Die über dieses Verhältniss früher von PATTERSON entwickelten Anschauungen bedürfen hiernach einer Correction.

---

* Der Ammoniakgehalt lässt sich aus den vorhandenen Angaben nicht ermitteln, da, wie es scheint, Twaddel u. Unzen, wenn sie etwas anderes als sp. Gew. angeben sollen, für das durch Destillation u. Titriren ermittelte Ammoniak nach dem Freimachen mit Kalk od. Kali gelten. Für die Reinigung kommt jedoch nur $(NH_4)_2CO_3$ u. $(NH_4)_2S$, nicht Schwefelcyanammonium etc. in Frage.

Es ist in Vorstehendem betont worden, dass das Ammoniakwasser, wie es sich bei der Gaserzeugung bildet, wegen seiner grossen Verdünnung, d. h. wegen des geringen Gehaltes an Ammoniak, nicht direct mit Vortheil zur vollständigen Reinigung des Gases angewendet werden kann. Man ist deshalb genöthigt, zum Zwecke der Reinigung aus dem Gaswasser ein conc. Ammoniakwasser, rohes Aetzammoniak, herzustellen. Die Herstellung dieser Reinigungsflüssigkeit erfordert nicht etwa besondere Apparate, sondern sie wird überall da betrieben oder leicht in Betrieb gesetzt werden können, wo das Gaswasser rationell auf Ammoniaksalze nach dem Verfahren von MALLET oder SOLVAY verarbeitet wird. Auf denjenigen Gaswerken, auf welchen die Darstellung von Ammoniaksalzen betrieben oder die Verarbeitung des Gaswassers vorgenommen wird, bereitet die Einführung des Reinigungsverfahrens keine Schwierigkeit. Das starke Ammoniakwasser wird durch Abdestilliren einer grösseren Portion von Gaswasser und Auffangen der Dämpfe im Gaswasser, bis dasselbe die erforderliche Stärke erreicht hat, gewonnen. Die hierbei aufgewendeten Kosten für Brennmaterial etc. werden bei der späteren Verarbeitung des ausgenutzten Wassers auf Ammoniaksalz erspart. Man kann auch durch längere Berieselung der Scrubber mit derselben Menge Ammoniakwasser die erforderliche Concentration erreichen. Die aus der Hydraulik und dem Condensator abfliessenden Gaswässer müssen selbstverständlich von der für die Reinigung bestimmten Portion getrennt werden.

Ist das Ammoniakwasser auf die gewünschte Stärke gebracht, so wird es nach dem etwas modificirten sog. Hills'schen Verfahren von Schwefelwasserstoff u. Kohlensäure zum grössten Theile befreit und dann abermals über die Scrubber gepumpt. Nachdem es die bei der Regeneration beseitigten Volumina SH_2 und CO_2 aus dem Gase wieder aufgenommen hat, wird es abermals dem Reinigungsverfahren unterworfen. Dieselbe Menge Ammoniakwasser kann demnach in abstracto eine unbegrenzte Menge Gas von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure befreien. Es kann demnach dieses Verfahren mit Recht eine Regeneration genannt werden; es stellt sich den vielen Processen der modernen chemischen Technik an die Seite, bei denen das durch den chemischen Process in seiner Wirkung erschöpfte Agens, der sogen. „Rückstand", unter veränderten Bedingungen (hauptsächlich durch Temperatur-Einflüsse oder Wärmezufuhr) wieder in den ursprünglichen wirksamen Zustand zurückverwandelt wird. Das früher besprochene Verhalten der Ammoniaksalze, besonders der hier ausschliesslich in Frage kommenden $(NH_4)_2CO_3$ und $(NH_4)_2S$ giebt ein Mittel an die Hand, um aus einer Lösung, welche diese beiden Salze enthält, den grössten Theil der Kohlensäure abzuscheiden und freies — kaustisches Ammoniak zu erzeugen. Erhitzt man eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak (für Schwefelammonium gilt dasselbe) über 60°C., so ist das in Lösung befindliche Salz zersetzt. Die getrennten Bestandtheile bleiben jedoch zum grössten Theile in Wasser gelöst, da die Grenze der Löslichkeit für Ammoniak bei der angenommenen Concentration noch nicht erreicht ist (nach der Tabelle von SIMS) und die Absorptionsfähigkeit für Kohlensäure durch die Gegenwart des Ammoniaks erhöht wird. Erhitzt man weiter, so wird die Gasspannung der durch physikalische Anziehung in der Flüssigkeit zurückgehaltenen Gase CO_2 und NH_3 vermehrt und endlich so weit gesteigert, dass die Gase in Blasen entweichen, zunächst die Kohlensäure, später Ammoniak, da das letztere weit stärker vom Wasser gebunden wird. Der Vorgang lässt sich durch folgendes Experiment leicht demonstriren: Man bringt in eine warme, nahezu gesättigte Lösung von kohlensaurem Ammoniak ein Stück festes Salz; es beginnt eine heftige Gasentwickelung, das entweichende Gas ist grösstentheils Kohlensäure, die rückständige Lösung muss demnach im Verhältnisse zum Ammoniak weniger Kohlensäure enthalten als das feste Salz. Dieser Vorgang zeigt zugleich auch den zersetzenden Einfluss des Wassers, da das feste Salz bei derselben Temperatur keine Kohlensäure (oder nur geringe Mengen mit Ammoniak) entlässt, bei welcher es im Wasser Ströme von CO_2 entwickelt. Es zeigt auch den nachtheiligen Einfluss allzu grosser Verdünnung auf die Bildung von saurem Salze und erklärt, warum sich nur

an denjenigen Stellen der Fabricationsapparate und der Leitungen saures Salz bildet, wo eine geringe Menge Wasser vorhanden ist.

Noch deutlicher lässt sich die Bildung von freiem Ammoniak in einer Lösung von kohlens. Ammoniak zeigen, wenn man dieselbe wenige Minuten zum Kochen erhitzt. Die Flüssigkeit enthält nach dieser Operation neben unzersetztem kohlens. Salze freies Ammoniak. Um letzteres nachzuweisen, versetzt man mit einem Ueberschusse von Chlorbarium. Das kohlens. Ammoniak setzt sich mit diesem um zu Chlorammonium u. kohlens. Baryt. Die stark ammoniakalische Reaction der über dem ($BaCO_3$) Niederschlage stehenden Flüssigkeit kann nur von freiem Ammoniak herrühren, da die anderen in der Flüssigkeit gelösten Salze NH_4Cl, $BaCl_2$, vollkommen neutral reagiren. Ganz analog dem eben geschilderten einfachen Versuche ist die Regeneration des Ammoniakwassers, das im Wesentlichen aus einer Lösung von kohlens. Ammoniak besteht oder leicht in eine solche übergeführt werden kann.

Die für die Reinigung u. Regeneration in Frage kommenden Salze des Gaswassers sind kohlens. Ammoniak u. Schwefelammonium. Das aus dem Ammoniak, resp. dem Schwefelammonium und dem Schwefelkohlenstoffe des Gases gebildete Schwefelcyanammonium (im Gase ist kein Schwefelcyanammonium enthalten, dasselbe bildet sich vielmehr erst in der angegebenen Weise) und das durch Sauerstoff-Aufnahme aus dem Schwefelammonium entstandene Mehrfachschwefelammonium u. unterschwefligs. Ammoniak sollen zunächst ausser Acht bleiben. Um den im Gaswasser enthaltenen Schwefelwasserstoff zu entfernen, lässt man das zur Regeneration bestimmte starke Ammoniakwasser über Eisenoxyd fliessen. Zur Ausführung werden sich Vorrichtungen eignen, wie sie zum systematischen Auslaugen der Sodaschmelze in den chemischen Fabriken üblich sind; in die einzelnen Abtheilungen werden die abgerösteten Pyrite von den Schwefelsäurefabriken in Kasten gehängt und nach der Erschöpfung mit dem Gebläse oder an der Luft regenerirt. Der hierbei abgeschiedene Schwefel (pro Cbmtr. des Gaswassers B ca. 8 Kilogrm.) kann leicht verwerthet werden. Durch diese Operation kann 1. der im Gaswasser enthaltene bis jetzt verloren gehende Schwefel nutzbar verwendet werden; 2. wird das vorher an SH_2 gebundene Ammoniak frei u. für die spätere Reinigung gewonnen.

Das nun im Wesentlichen aus kohlens. Ammoniak bestehende Gaswasser wird erhitzt. Die von Hills und Solvay construirten Apparate dürften mit wenig Abänderungen, welche man am Besten der praktischen Erfahrung überlässt, vollkommen genügen; die Principien, auf welche die Construction der Apparate gegründet ist, haben sich als rationell erwiesen. Nachdem der Schwefelwasserstoff vorher entfernt ist, wird das Verfahren sich weit einfacher gestalten und die Regeneration eine vollkommnere sein. Würde nur Kohlens. u. Schwefelwasserstoff aus dem Gase absorbirt werden, so wäre eine sehr lange Benutzung der Reinigungsflüssigkeit vorauszusehen, zumal da ein Verlust an Ammoniak bei der Regeneration bei passender Stärke des Ammoniakwassers automatisch sich durch das ammoniakhaltig in den Scrubber tretende Gas ersetzt. Allein neben den betrachteten Reactionen vollziehen sich auch andere, durch welche ein Theil des Ammoniaks für die Reinigung unwirksam gemacht wird. Eine dieser Reactionen wird durch den im Gase enthaltenen Schwefelkohlenstoff eingeleitet; mit Ammoniak oder Schwefelammonium bildet derselbe Salze, welche unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff (dieser Reaction mag zum Theil der grössere Gehalt des Gases an SH_2 hinter als vor dem Scrubber zuzuschreiben sein) einen Theil des Ammoniaks in Schwefelcyanammonium überführen:

$$CS_2 + (NH_4)_2S = CS\begin{matrix}SNH_4\\SNH_4\end{matrix}; \quad CS\begin{matrix}SNH_4\\SNH_4\end{matrix} = (CSN)NH_4 + 2\,SH_2.$$

Das hierbei entstehende Schwefelcyanammonium ist für die weitere Reinigung des Gases verloren, da es nicht mehr regenerirt werden kann. Immerhin können diese und analoge Zersetzungen nur als Nebenreactionen betrachtet werden, welche die Brauchbarkeit der Methode in keiner Weise beeinflussen. Was die Kosten dieses Reinigungsverfahrens anbelangt, so lassen sich dieselben ohne praktische Ver-

suche nur ganz oberflächlich schätzen. Die Dimensionen der zur Verwendung kommenden Apparate und Behälter, sowie der Aufwand an Betriebskraft kann nach den oben mitgetheilten Zahlen pro 1000 Cbmtr. Gas von dem praktischen Fachmanne nach den jeweiligen Verhältnissen calculirt werden. Da bei dem vorgeschlagenen Verfahren an die Stelle der Neuanschaffung von Reinigungsmaterial die Regeneration des gebrauchten Ammoniakwassers tritt, so wird die Vergleichung dieser beiden Posten am sichersten eine Beurtheilung gestatten. Nach den Mittheilungen von Henrey (Journ. f. Gasb. 1877. 4) über den Betrieb des Solvay'schen Kessels zur Verarbeitung des Ammoniakwassers beträgt der Brennmaterialaufwand für 1 Cbmtr. 36 Kilogr. Kohle. Da es sich bei der Regeneration nicht um vollständiges Austreiben des Ammoniaks u. Ueberdestilliren eines Theiles der Flüssigkeit handelt, sondern nur um Erhitzen des zu regenerirenden Wassers auf ca. 90°, so kann der obige Satz als sehr reichlich betrachtet werden. Da für 1000 Cbmtr. Gas 1 Cbmtr. Ammoniakwasser von der Stärke A regenerirt werden muss, so könnte mit einem Brennmaterialaufwande von 36 Kilo Kohle das Reinigungsmaterial für 1000 Cbmtr. Gas beschafft werden.

Da mir keine weiteren Betriebsresultate zur Hand sind, so bin ich nicht im Stande, die Richtigkeit der gegebenen Zahlen zu controliren.

Die ganze Methode, wie sie im Vorstehenden geschildert u. theilweise begründet ist, strebt dahin, an die Stelle der getrennten Gasreinigung: der nassen im Scrubber und der trocknen in den Eisenoxydreinigern, eine einheitliche nasse Reinigung einzuführen. Die Bedeutung dieses Schrittes, vorläufig wenigstens die Beseitigung eines grossen Theiles der trocknen Reinigung wird sofort klar, wenn man bedenkt, dass die trocknen Reiniger wohl die bedenklichsten sämmtlicher Fabricationsapparate sind und durch Einführung der nassen Reinigung eine mit Eisenoxyd nicht erreichbare Continuität erzielt wird. Erkennt man diesen Uebergang von der trocknen zur nassen Reinigung im Princip an, so wird eine Ausdehnung des Scrubbersystemes und eine Entlastung der trocknen Reinigung durch Einführung der Berieselung mit möglichst starkem Ammoniakwasser die nächste praktische Folge sein. Was die übrigen Fabricationsapparate anbelangt, so ist eine möglichst vollkommene Abscheidung des Theers aus dem Gase vor dem Eintritte in den Scrubber das erste Erforderniss, ohne welches eine gleichmässige Berieselung und eine Ausnützung des Ammoniakwassers nicht Statt finden kann. Die in jüngster Zeit construirten Apparate zur Vertheilung des Ammoniakwassers und zur vortheilhaften Berieselung der Scrubber werden der praktischen Durchführung der nassen Reinigung zu Hülfe kommen. — Die vorstehend entwickelten allgemeinen Schlüsse über die Reinigung des Leuchtgases überhaupt u. die Entfernung der Kohlens. insbesondere stützen sich auf specielle Untersuchungen, welche auf der Gasanstalt in München ausgeführt sind und auf die in der Literatur niedergelegten Erfahrungen Anderer. Dass diese Untersuchungen noch keineswegs abgeschlossen sind und in vieler Beziehung der Stütze durch fortgesetzte Experimente bedürfen, bin ich mir selbst sehr wohl bewusst u. hoffe, die Lücken in nächster Zeit auszufüllen. Einstweilen können die bisher gewonnenen Resultate, die im Vorstehenden entwickelt sind, in folgende Schlüsse zusammengefasst werden:

1. Das bei der Destillation der Steinkohle gewonnene Gaswasser ist zu verdünnt, um direct mit Vortheil zur Reinigung verwendet zu werden; 2. zur Reinigung des Gases ist ein möglichst starkes Ammoniakwasser zu verwenden, das nach bekannten Methoden gewonnen wird; 3. das Hills'sche Verfahren ruht auf rationeller Grundlage u. ermöglicht bei genügender Concentration der zu regenerirenden Lösung die Einführung der nassen Reinigung des Gases; 4. die Regeneration des starken Ammoniakwassers erfolgt zweckmässig erst nach der Zersetzung des Schwefelwasserstoffes u. Abscheidung des Schwefels durch Eisenoxyd; 5. das bei der Gaserzeugung aus der Hydraulik und dem Condensator gesammelte Gaswasser ist von dem zur Reinigung bestimmten vollkommen zu trennen. (Aus Journ. f. Gasbeleuchtung; vom Vf. mitgetheilt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Gieseeke & Devrient in Leipzig.

№ 13. **Chemisches Central-Blatt.** 28. März 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Mendeleff, Ueber *Elasticitätsveränderung der Luft.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 81.)

Fr. C. G. Müller, Ueber die *Temperatur des unter Normalverhältnissen gebildeten Wasserdampfes.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 7.)

L. Boltzmann, Bemerkungen über einige *Probleme der mechanischen Wärmetheorie.* In dieser Arbeit wird zuerst gezeigt, dass die spec. Wärme tropfbarer Flüssigkeiten, welche in der Theorie des Verhaltens ihrer gesättigten Dämpfe zur Anwendung kommt, weder die bei constantem Volumen, noch die bei constantem Drucke ist, sich aber nur um einen unerheblichen Betrag von jeder derselben unterscheidet. Dann werden einige Probleme discutirt, welche auf die Beweise des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie aus den Principien der analytischen Mechanik Bezug haben. (Wien. Anz. 1877. 9.)

Becquerel, Untersuchung über die *elektrocapillaren Wirkungen.* (C. r. **84.** 145.)

Edm. Becquerel, Ueber die Beobachtung des *ultrarothen Theiles des Sonnenspektrums* mittels der Phosphorescenzwirkungen. (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 5.)

Fr. Bente, Ein billiges *Gasgebläse.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 6.)

2. Allgemeine Chemie.

J. Löwenthal, Ueber den *Einfluss der Polymerisation bei chemischen Verbindungen.* Diese Arbeit soll erklären: Erstens, warum ein und dasselbe Element in dem einen Körper stabil, in dem anderen sehr beweglich ist, d. h. in ersterem kann es schwierig oder gar nicht ohne vollständige Zerstörung des Körpers abgeschieden werden, in einem anderen Körper lässt es sich leicht abspalten. Zweitens soll sie zeigen, worauf die Isomerien beruhen. Drittens soll sie zeigen, warum ein Element mit dem einen Körper verbindbar, während es mit dem anderen nicht verbindbar ist. Viertens besonders auch, warum ein und dasselbe Element mit ein und demselben Körper bald verbindbar, bald nicht verbindbar ist, je nachdem dasselbe Element durch verschiedene Mittel dargestellt, auf verschiedene Weise von einem anderen Körper getrennt wird. Fünftens soll sie die Reciprocität erklären, warum a dem bc c entzieht und wieder in anderen Umständen b dem ac c entzieht.

Diese Theorie gipfelt in der Ansicht, dass die Elemente ein verschiedenes Verbindungsmolekül haben, und je nach der Grösse oder Kleinheit des Verbindungsmoleküles verbindbar mit einem Körper oder nicht verbindbar damit sind. Die verschiedenen Verbindungsmoleküle für ein und denselben Körper, sowohl für die einfachen als auch für die zusammengesetzten, werden bedingt durch die Polymerisation. Die heutige Theorie erklärt auch 1, 2 und 3, lässt dagegen 4 und 5 ganz unerklärt. Sie erklärt 1 und 2 nach den verschiedenen Verkettungen. Man nimmt an, dass ein Element an verschiedenen Stellen gebunden sein kann. So wird angenommen, dass ein Halogen an Kohlenstoff gebunden viel fester hafte, als wenn es an Sauerstoff gebunden ist. Ferner nimmt die heutige Theorie, um 3 zu erklären, gesättigte und nicht gesättigte Körper an. Was hier von den Elementen gesagt

ist, gilt auch ebenso von zusammengesetzten Körpern. Kopp sagt, dass verschiedene isomerische Körper genau dasselbe spec. Volumen haben, aber auch, dass dieses vielfach nicht der Fall ist. So giebt dieser Forscher (Ann. **128**. 197) an, dass Aldehyd u. Aethylenoxyd, obgleich beide isomer sind, das erste ein spec. Volumen von 56,2, letzteres von 51,8 zeige. Ferner, dass besonders bei stickstoffhaltigen Körpern sowohl wie auch bei verschiedenen sauerstoffhaltigen Körpern die Steigerung um 22 für je CH_2 oder H_4 oder Plus C_2 nicht immer Statt findet.

Kopp hat aber eine Frage nicht erörtert, nämlich die, wie bei den übereinstimmenden isomeren Körpern das Volumen der Bestandtheile (ganz oder auch nur zum Theil) ist, indem in dem einen Körper z. B. der Kohlenstoff sein Volumen um so viel mehr verringert, wie ihn der Wasserstoff vergrössert, in einem anderen Körper wieder das Umgekehrte Statt findet. Eine Frage, welche vielleicht niemals gelöst werden kann, aber darum doch keine müssige zu sein scheint, weil gerade, wie Kopp angiebt, die Uebereinstimmung keine allgemeine ist. So wie ja Kopp auch schon vom Sauerstoffe annimmt, dass er in einem Körper verschiedene spec. Volumen einnehmen kann. Auch vom Stickstoff nimmt K. ebenfalls an, dass er verschiedene Volumen einnehmen kann.

Die heutige Theorie kennt im CH_4 eine einfache Bindung, im CH_2 kennt sie noch ruhende Affinitäten. Nach der neuen Theorie ist im ersten Körper das Verbindungsmolekül des Kohlenstoffes gleich 3, in dem letzteren gleich 6. Der Stickstoff ist nach der heutigen Theorie bald 3- und bald 5 werthig; nach der neuen Theorie ist das Verbindungsmolekül bald $^{14}/_2$ bald $^{14}/_5$ Die heutige Theorie kennt aber nur eine kleine Anzahl von den unzerlegten Körpern, welche sich verschiedenwerthig verhalten. Die neue Theorie nimmt dagegen an, dass sämmtliche Körper, sowohl die unzerlegten wie auch die zusammengesetzten, eine verschiedene Werthigkeit, mit anderen Worten, ein verschiedenes Verbindungsmolekül haben. Man kennt jetzt bereits eine grosse Anzahl von allotropischen Körpern; diese sind nach der neuen Theorie andere Verbindungsmoleküle. Die heutige Theorie sieht gewöhnlich in der kleinen Anzahl von Körpern, welche mehrwerthig sind, nur zwei verschiedene Werthigkeiten. Die neue Theorie muss mehr als zwei verschiedene Verbindungsmoleküle kennen, weil bei mehreren Körpern mehr als zwei Allotropien bekannt sind; ferner noch, weil bei den verschiedenen Verbindungen, resp. Concentrationen mehrfache Verbindungsmoleküle existiren. Aehnlich wie die Concentration und die Verdünnung wirkt auch die Veränderung der Temperatur. (N. Repert. Pharm. **25**. 641.)

T. Carnelley, Ueber die *Bestimmung hoher Schmelzpunkte*, mit besonderer Berücksichtigung der Metallsalze. 2. Theil. Die Methode, welche Vf. hierzu anwendet, besteht darin, dass man drei Salze, A, B und C nach der Ordnung ihrer Schmelzpunkte auf einen kalten Eisenblock bringt und diesen dann in eine Muffel schiebt, welche constant auf einer hohen Temperatur erhalten wird. Dann ist immer das Verhältniss $\frac{y}{x}$ für dieselben drei Salze nahezu constant, wie hoch auch die Temperatur der Muffel sei; x bedeutet die Zahl der Secunden, welche zwischen der Schmelzung von A und B, und y die, welche zwischen der Schmelzung von B und C vergehen. Die Einrichtung der Muffel und des Eisenblockes wird genau beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. Die Resultate einer grossen Reihe von Versuchen sind tabellarisch zusammengestellt. In einer späteren Mittheilung will Vf. zeigen, wie dieses Princip zur wirklichen Bestimmung hoher Schmelzpunkte Anwendung findet. (Chem. N. **34**. 281.)

4. Organische Chemie.

L. Prunier, Ueber die *Einwirkung der Wärme auf Quercit*. Als mehratomiger Alkohol muss der Quercit beim Erhitzen Wärme abgeben und verschiedene Anhydride bilden, gleich wie der Mannit das Glycerin etc. Es ist dem Vf. in der That gelungen, mehrere dieser Anhydride darzustellen. (C. r. **84**. 184.)

Lescoeur, Ueber die *Reinigung der Valeriansäure*. Das valerians. Ammoniak, welches medicinische Anwendung findet, ist nach Berthelot ein saures Salz von der Formel $NH_4O,C_{10}H_9O_3,2C_{10}H_{10}O_4$. Es existiren nun ebenfalls saure Salze der Valeriansäure vom Kalium und Natrium: $NaO,C_{10}H_9O_3,2C_{10}H_{10}O_4$ u. $KO,C_{10}H_9O_3,2C_{10}H_{10}O_4$, welche fähig sind zu krystallisiren und sich mit Vortheil zur Darstellung sehr reiner Valeriansäure benutzen lassen. Wenn diese Säure durch Oxydation von Amylalkohol dargestellt ist, so bildet sie immer ein Gemenge verschiedener fetter Säuren mit Valeriansäureamyläther und durch blosse fractionirte Destillation ist eine Trennung dieser Bestandtheile nicht möglich. Diese gelingt aber sehr leicht, indem man sich der obigen Kalium- oder Natriumsalze bedient. Um letztere darzustellen, löst man 1 Aeq. des entsprechenden neutralen Valerianates unter Erwärmen in etwas mehr als 2 Aeq. Valeriansäure und lässt an einem kalten Orte krystallisiren. Die Krystalle werden auf porösen Platten getrocknet und zwischen Fliesspapier abgepresst. Um die Valeriansäure hieraus in freiem Zustande zu gewinnen, braucht man die Salze nur mit

warmem Wasser zu behandeln, wodurch sie sich in neutrales Salz und freie Valeriansäure zersetzen, welche eine ölige Schicht bildet. Es ist indess vorzuziehen, die abgepressten Krystalle in einen Destillationsapparat zu bringen und darin zu erhitzen. Sobald die Temperatur über 200° gestiegen ist, beginnt eine regelmässige Destillation, welche man bei 300° unterbricht. Die so erhaltene Säure destillirt bei 174° (corr.) unter einem Drucke von 770 Mm. Sie bleibt bei 15° noch flüssig; ihre Dichte bei 14,5° ist 0,948. Sie lenkt das polarisirte Licht nach rechts und die Drehung des gelben Strahles durch eine Flüssigkeitsschicht von 10 Cm. beträgt + 1°. (Bull. Soc. Chem. Par. [N. S.] **27**, 104.)

C. Z. Crommydis, Ueber die *Darstellung der Glykolsäure.* Schultze hat bekanntlich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Schwefelsäure und Zink) Glykolsäure erhalten (1862, 609, 753). Vf. theilt mit, dass auch durch Einwirkung von Zink allein auf Oxalsäure in wässriger Lösung reichliche Mengen von Glykolsäure erhalten werden, welche kaum mit Spuren von Glykolsäure gemischt ist. Die Oxalsäure, in Wasser gelöst, wurde mit granulirtem Zink im Wasserbade 8 Tage lang erhitzt. Ohne die Beendigung der Wasserstoffentwicklung abzuwarten, wurde filtrirt, die Flüssigkeit mit Kalkmilch behandelt, abermals filtrirt, der überschüssige Kalk durch Oxalsäure beseitigt; ein drittes Mal filtrirt, dann zur Zerstörung des Glyoxylates einige Stunden lang gekocht, von Neuem filtrirt und schliesslich bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft. Durch Abkühlen wurde ein warzenförmiger krystallinischer weisser Rückstand erhalten, welcher weich wie Wachs war und zwischen Fliesspapier getrocknet einige Aehnlichkeit mit Asbest hatte. Dieses Salz efflorescirt in gewöhnlicher und in trockner Luft. Um den Wasserverlust durch Efflorescenz zu vermeiden, wurde eine kleine Quantität des Salzes behufs der Analyse nicht getrocknet, sondern zwischen einer mehrfachen Lage von Fliesspapier stark gepresst und 24 Stunden lang in einer mit Wasserdampf übersättigten Atmosphäre gelassen. Hiernach bestimmte man den Wassergehalt und fand denselben gleich 5 Molekülen. In gewöhnlicher Luft verliert das Salz durch Efflorescenz 3 p. c., was ungefähr 4 Mol. entspricht. Diese Zahl stimmt mit der von Fittig (1874, 723) gefundenen überein. In trockner Luft steigt der Wasserverlust bis auf 13,96 p. c. und im trocknen Vacuum entweicht das Wasser vollständig; ebenso bei 100°. Das Salz zersetzt sich bei 225° und verwandelt sich vor Beginn der Rothgluth in eine schwammige, sehr leichte Masse von kohlens. Calcium. Durch Wechselzersetzung mit schwefels. Kupfer oder direct durch Einwirkung von kohlens. Kupfer auf die Säure erhält man ein hellgrünes Salz, dessen Krystallform nicht bestimmt werden konnte. Durch Abscheidung der Säure aus dem Kalksalze durch Oxalsäure und Behandlung derselben mit kohlens. Zink wurde ein in Krusten krystallisirendes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Salz erhalten, welches alle Eigenschaften des glykols. Zinks besass. Die freie Säure ist schwer krystallisirbar und zerfliesslich. Ihre Eigenschaften wurden mit denen der gewöhnlichen Glykolsäure identisch gefunden. Die Analyse des bei 100° getrockneten Kalksalzes ergab die Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca$, wo nach den beiden oben erwähnten Salzen die Formeln $(C_2H_3O_3)_4Ca + 5H_2O$ und $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$ zukommen. — Die hier beschriebene Darstellungsweise der Glykolsäure bietet gewisse Vortheile dar. Sie lässt sich auch auf andere Säuren, z. B. Aepfelsäure, Weinsäure etc. anwenden. (Bull. Soc. Chem. Par. [N. S.] **27**. 3.)

Ed. Lippmann und **J. Hawliczek,** Ueber das *Nitrobenzoyl.* (Wien. Sitzungsb. **74**. 175. C.-B. 1876. 806.)

C. O. Cech, Das *Trichlorcyanid*, ein neues Cyanid des Chlorals. (Wien. Sitzungsb. **74**. 178; C.-B. 1876. 580.)

A. Cahours, Untersuchungen über *substituirte Eugenole.* In einer früheren Untersuchung hat Vf. einen Körper beschrieben, welchen er Eugenäthyl nannte, für den er aber jetzt die passendere Bezeichnung *Aethyleugenol* in Vorschlag bringt. Die vorliegende Untersuchung handelt von dem Propyleugenol, dem Isopropyleugenol, dem Butyleugenol, der Methylbutylprotokatechusäure, dem Amyleugenol, dem Hexyleugenol, Allyleugenol, Benzyleugenol und Arthyleneugenol. (C. r. **84**. 151.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Schulze und **A. Urich,** Ueber die *stickstoffhaltigen Bestandtheile der Runkelrüben.* Der Zweck der Untersuchung war, möglichst vollständigen Aufschluss über die Verbindungsformen, in denen der Stickstoff in den Runkelrüben enthalten ist, zu gewinnen und zugleich auch die einzelnen stickstoffhaltigen Stoffe wenigstens annähernd der Quantität nach zu bestimmen.* Der Saft der untersuchten Rüben enthielt neben Eiweissstoffen, Nitraten, Spuren von Ammoniaksalzen und Betain in relativ beträchtlicher Menge ein *Glut-*

* Die Untersuchung erstreckte sich ferner auch auf die Umwandlungen, welche die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Rübenwurzeln im 2. Vegetationsjahre (während des Austreibens der Rüben) erleiden. Ein ausführliches Referat über die gesammten Resultate wird in den „Landwirthsch. Versuchsstationen", Bd. XX. publicirt werden.

aminsäure-Amid. Dasselbe liess sich nicht direct gewinnen (der Rübensaft sowohl, als die Diffusate aus demselben gaben beim Eindampfen auf ein geringes Volumen bei wochenlangem Stehen nur Salpeter-Krystalle); auf sein Vorhandensein war jedoch aus dem Umstande zu schliessen, dass aus dem zuvor mit HCl gekochten Rübensafte *Glutaminsäure* dargestellt werden konnte.*

Die letztere zeigte in ihrem Verhalten einige Verschiedenheiten von der aus Eiweissstoffen dargestellten Glutaminsäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei 188 bis 190°, während die von Ritthausen aus Kleberproteïnstoffen, Legumin oder Conglutin erhaltene Glutaminsäure schon zwischen 135 und 140° schmolz. Ferner krystallisirte sie in der Regel in kleinen farblosen Blättchen, welche nicht regelmässig ausgebildet waren — also in einer Form, welche für Glutaminsäure aus Eiweissstoffen bis jetzt nicht beobachtet zu sein scheint Diese Blättchen verwandelten sich aber beim Umkrystallisiren zuweilen in grössere, regelmässig ausgebildete, glänzende Tafeln, welche nach einer Bestimmung A. Arzruni's in Strassburg dem rhombischen Systeme angehören. Aus unreinen Lösungen krystallisirte die Säure meistens in solchen Tafeln und neben denselben wurden zuweilen auch Tetraeder beobachtet, welche aber beim Umkrystallisiren in andere Formen übergingen (nach Ritthausen's Angaben krystallisirt die aus Eiweissstoffen dargestellte Glutaminsäure in rhombischen Oktaedern und Tetraedern, welche beim Umkrystallisiren häufig in unregelmässigere rhombische Krystalle übergehen.)

Im Hinblick auf die beobachteten Verschiedenheiten glaubten die Vff. anfangs, dass die von ihnen erhaltene Amidosäure mit Glutaminsäure nur isomer, nicht identisch sei. Indessen zeigten die salzsaure Verbindung der Säure und das zweibasische Bariumsalz derselben die Eigenschaften, welche Hlasiwetz und Habermann für die entsprechenden Glutaminsäure-Verbindungen angegeben haben und auch das Kupfersalz zeigte grosse Aehnlichkeit mit dem einen der von Ritthausen beschriebenen Kupfersalze der Glutaminsäure.

Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, behandelten die Vff. die Amidosäure mit HNO_3 und reducirten die entstandene Oxysäure mit HJ. (Dieser Versuch wurde unter Mitwirkung von J. Barbieri ausgeführt.) Wenn der fragliche Körper Glutaminsäure war, so musste er bei solcher Behandlung *normale Brenzweinsäure* liefern (Markownikoff s. S. 5); lag dagegen eine mit Glutaminsäure nicht identische, sondern nur isomere Verbindung vor, so war zu erwarten, dass statt der normalen Säure eine andere Brenzweinsäure erhalten würde. Die Vff. konnten nur eine beschränkte Menge von Material für den Versuch verwenden; sie vermochten aber doch mit Hülfe der Angaben, welche Markownikoff vor Kurzem für die Eigenschaften der vier verschiedenen Brenzweinsäuren gemacht hat (a. a. O.), zu constatiren, dass die in der beschriebenen Weise erhaltene Verbindung normale Brenzweinsäure war. Dieselbe besass den Schmelzpunkt und die Krystallform der normalen Säure und auch das Zinksalz zeigte die höchst charakteristischen Eigenschaften des von Markownikoff beschriebenen normalen, brenzweinsauren Zinkes. Daraus folgt also, dass die fragliche Amidosäure *normale Amidobrenzweinsäure* oder *Glutaminsäure* war. Dass dieselbe einen höheren Schmelzpunkt zeigte, als die aus Eiweissstoffen dargestellte Glutaminsäure, hat vielleicht seinen Grund in einer grösseren Reinheit der untersuchten Krystalle. Im Rübensafte war die Glutaminsäure nicht in freiem Zustande und auch nicht in Form von Salzen vorhanden; denn es wurde keine Glutaminsäure erhalten, als der Saft, ohne zuvor mit HCl gekocht zu sein, in der früher beschriebenen Weise verarbeitet wurde. Das Kochen mit HCl war also nöthig, um die Glutaminsäure ausfällbar zu machen. Da nun unter der Einwirkung der HCl gleichzeitig ein Ammoniaksalz entstand, so ist die Annahme berechtigt, dass ein Amid der Glutaminsäure im Rübensaft vorhanden war. Am wahrscheinlichsten ist es wohl, dass eine dem Asparagin homologe Verbindung von der Formel $C_5H_8NO_3 . NH_3$ (Glutaminsäure-Amid oder Glutamin) sich vorfand. Allerdings ist diese Verbindung bis jetzt noch nicht dargestellt worden (bei der Behandlung von Glutaminsäure-Aethyl-Aether mit Ammoniak erhielt Habermann nicht Glutamin, sondern Glutimid, $C_5H_8N_2O_3$ (1876. 211); die Möglichkeit ihrer Existenz kann aber wohl nicht bezweifelt werden. Sie scheint in Wasser leicht löslich zu sein, da es nicht gelang, sie aus dem Rübensafte oder aus den Diffusaten desselben durch Krystallisation zu gewinnen. Wenn man annimmt, dass das beim Kochen des Rübensaftes mit HCl gebildete Ammoniak ausschliesslich durch

---

*Die Abscheidung derselben wurde in folgender Weise ausgeführt: Der Rübensaft wurde mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat mehrere Stunden mit HCl gekocht und dann mit Bleiessig oder Bleizucker-Lösung im Ueberschusse versetzt. Das Filtrat von Chlorblei wurde mit viel Alkohol vermischt. Es schied sich glutaminsaures Blei aus, gemengt mit Chlorblei und einer ganz geringen Menge von asparaginsaurem Blei. Die Bleisalze wurden durch H_2S zersetzt, das Filtrat vom PbS (nach Entfernung der vorhandenen HCl mittels Ag_2O) auf ein geringes Volumen verdunstet. Glutaminsäure schied sich in Krystallkrusten aus. Die Mutterlauge lieferte ein wenig Asparaginsäure. Zur Reinigung wurde die Glutamins. in das Cu-Salz verwandelt und letzteres durch H_2S zersetzt.

Zersetzung des Glutamins entstanden ist*, so kann man aus der Menge des ersteren die vorhanden gewesene Glutamin-Menge berechnen. Die Rechnung ergab, dass der Saft der für die Untersuchung verwendeten Rüben durchschnittlich 0,45 p. c. Glutamin enthielt. Es würden dann 40 bis 45 p. c. vom Gesammtstickstoff des Saftes auf das genannte Amid fallen.

Vf. erinnert schliesslich daran, dass Scheibler schon vor längerer Zeit aus der Zuckerrüben-Melasse ausser Asparaginsäure auch eine Säure von der Zusammensetzung der Glutaminsäure dargestellt hat (1869. 508). Er scheint aber die Eigenschaften derselben bis jetzt nicht genau untersucht zu haben. (Ber. Chem. Ges. **10**. 85.)

G. Campani, Vorkommen von *Mangan in Pflanzenaschen.* Dasselbe findet sich darin meist als Phosphat vor. Werden solche Aschen zuerst mit Wasser und dann mit phosphorsäurehaltiger Salpetersäure ausgezogen, so bleibt beim Verdampfen dieser letzteren Lösung ein je nach der Menge des Mangans amethystfarbiger oder violetter Rückstand. Campani schätzt die Empfindlichkeit dieser Reaction auf etwa $^1/_{1000}$. (Ber. Chem. Ges. **10**. 82.)

G. Briosi, Ueber die *Beziehung der Chlorophyllkörner zur Amylumbildung* und über die *Gegenwart grösserer Gerbstoffmengen in den Blättern des Weinstocks* und über einen möglichen *Zusammenhang zwischen Bildung von Amylum und Tannin.* (Gazz. chem. **6**. 457; Ber. chem. Ges. **10**. 83.)

P. Fürbringer, Zur *Oxalsäure-Ausscheidung durch den Harn.* Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende: 1. Oxalsäure gehört zu den normalen, vielleicht constanten Harnbestandtheilen. 2. Ihre Ausfuhr mit dem Harne scheint unter normalen Verhältnissen nicht häufig 20 Milligrm. pro die zu übersteigen. 3. Die Menge des als Sediment vorhandenen Kalkoxalats entspricht selbst nach längerem (24 St.) Stehen nicht nothwendig dem gesammten Gehalte des Harns an Oxalat. Es giebt Harne, die nach 24stündigem Stehen keinen einzigen Oxalatkrystall fallen lassen und doch reicher daran sind, als Harne mit einem oxalathaltigen Sediment. 4 Das hauptsächlichste Lösungsmittel für Kalkoxalat ist das saure phosphors. Natron. Je geringer der Säuregrad des Harns, um so mehr fällt von seinem Oxalat aus. 5. Durch innerlich genommenes Natron bicarbon. wird die Oxalsäure-Ausfuhr nicht gesteigert, sondern eher noch gemindert. 6) Auch Aqu. Calcis in mässigen Mengen (90—360 Grm. täglich) genommen, steigert sie nicht. 7. Auch Zufuhr von harnsauren Salzen steigert nicht nothwendig die Oxalsäure-Ausfuhr. 8. Es besteht kein constantes Abhängigkeitsverhältniss zwischen dem Auftreten reichlicher Mengen von Oxalsäure im Harne und einer Hemmung der normalen Oxydationsvorgänge. Diesen Satz erschliesst Vf. aus dem vorigen. Wenn nämlich der gewöhnlichen Annahme gemäss Harnsäure im Körper durch die Zwischenstufe Oxalursäure zu Harnstoff und Oxalsäure und letztere schliesslich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, so wird eine Hemmung der Oxydation zwar zur Folge haben, dass weniger Oxalsäure zu Kohlens. und Wasser verbrennt, aber auch zugleich dass weniger Oxalursäure in Oxalsäure übergeht. Es wird also von dem Ueberwiegen der einen oder anderen Hemmung abhängen, ob mehr, oder weniger oder normal viel Oxalsäure ausgeschieden wird. 9. Fieber schliesst das Bestehen einer selbst gesteigerten Oxalsäure-Ausfuhr mit dem Harne nicht aus. (Med. C. B. **15**. 90.)

E. Pflüger, Ueber den *Einfluss der Athemmechanik auf den Stoffwechsel.* (Pflüger's Arch. **14**. 1; Med. C.-B. **15**. 77.)

A. Fränkel, Ueber den *Einfluss der verminderten Sauerstoffzufuhr* zu den Geweben auf den Eiweisszerfall im Organismus. (Virch. Arch. **68**. 1; Med. C.-B. **15**. 80.)

P. Mantegazza, Experimentelle Untersuchungen über den *Ursprung des Faserstoffes* und über die *Ursachen der Blutgewinnung.* (Med. C.-B. **15**. 23.)

S. Wolfsohn, Ueber die *Wirkung der Salicylsäure und des salicyls. Natrons auf den Stoffwechsel.* Vf. ist durch seine Versuche zu dem Resultate gekommen, dass die Salicylsäure den Eiweisszerfall steigert in ähnlicher Weise, wie es Salkowski vor Kurzem für die Benzoësäure nachgewiesen hat. Diese Wirkung kann nicht von der Vermehrung der Diurese abgeleitet werden. Bei einigen Versuchen wurde eine Zunahme der Körpertemperatur nach dem Eingeben der Salicylsäure beobachtet. (Med. C.-B. **15**. 30.)

R. Wolff, Ueber die *Umwandlung des Cantharidins in Canthariden.* (Arch. Pharm. [3] **10**. 22.)

Piers Trojanowsky, Ein Beitrag zur pharmakognostischen und chemischen Kenntniss des *Cacaos.* Vf. hat in verschiedenen Cacaosorten (Soconusko, Carracas, Puerto Cabello, Rio Negro, Pedrazza, Phlip Manigot, Trinidad, Jamaika etc.) das Theobromin, das Fett, das Amylum, die Albuminate und die Asche bestimmt. Er stellt die Resultate der Theobrominbestimmungen tabellarisch zusammen und resumirt am Schlusse folgende Sätze: Die qualitativen und quantitativen Verhältnisse lassen sich höchstens zur Unterscheidung der reinen Drogue benutzen, bei Gemischen, wie Chocolade, sind sie nicht zu verwerthen.

---

*Dass diese Annahme nicht streng richtig ist, ergiebt sich daraus, dass der Rübensaft neben Glutaminsäure eine ganz geringe Menge von Asparaginsäure lieferte — was auf einen geringen Asparagin-Gehalt des frischen Saftes schliessen lässt.

Für die Beurtheilung einer Chocolade sind folgende Punkte von Bedeutung: der Aschengehalt darf nicht viel über 3 p. c. betragen (nach Abzug des Zuckergehaltes). Der Fettgehalt darf nicht unter 40 p. c. fallen (nach Abzug des Zuckergehaltes). Der Amylumgehalt darf nicht über 7 p. c. betragen. (Arch. Pharm. [3] **10**. 30.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Fr. Farsky, *Bestimmungen der atmosphärischen Kohlensäure* in den Jahren 1874—1875 zu Tabor (Böhmen). In den Monaten October 1874 bis August 1875 hat Vf. zahlreiche, in einzelnen Monaten fast tägliche Kohlensäurebestimmungen ausgeführt und dabei auch Angaben über das Wetter und die Windrichtungen gemacht. Indem wir auf die Einzelheiten verweisen, geben wir hier nur eine Zusammenstellung der mittleren Resultate unter Beigabe der Maxima und Minima, welche beobachtet wurden.

Monat	10000 Vol. Luft bei 0° C. und 760 Mmtr. Barometerstand enthielten Kohlensäure (Volumen)		
	Maximum	Minimum	Mittel
October	3,75	3,12	3,62
November	3,91	3,17	3,42
December	3,67	3,10	3,37
Januar	3,77	3,22	3,43
Februar	3,62	3,21	3,43
März	3,75	3,15	3,43
April	3,67	3,19	3,58
Mai	3,59	3,19	3,55
Juni	3,61	3,02	3,29
Juli	3,59	3,15	3,31
August	4,07	3,19	3,43

Im Ganzen wurden 295 Einzelbestimmungen ausgeführt und das daraus abgeleitete Mittel beträgt 3,43 Vol. in 10000. Diese Zahl ist niedriger als die von Saussure und Boussingault angenommene (4,15 Vol.), aber höher als die in Rostock (2,92 Vol.) und in Dahme (3,34 Vol.) constatirte. Im Allgemeinen war der Kohlensäuregehalt in einzelnen Monaten schwankend. Die im Original aufgeführten Wetterbeobachtungen lassen erkennen, dass, je veränderlicher das Wetter in einzelnen Monaten und je schroffer der Uebergang von einem Wetter zum anderen ist, desto grösser auch die Schwankungen im Kohlensäuregehalte der Luft sind. Was die Abhängigkeit von den atmosph. Ereignissen betrifft, so scheint aus den Beobachtungen hervorzugehen, dass die in der Gegend von Tabor gefürchteten starken Nordwest- und Südwestwinde eine Depression des Kohlensäuregehaltes bewirken, während die kalten Nord- und Nordostwinde, welche stets als Vorboten eines heiteren Himmels gelten, eine Bereicherung der Luft an Kohlensäure zur Folge haben. Ebenso wurde eine Vermehrung der atmosphärischen Kohlensäure bei starkem, fallendem Nebel und anhaltendem Staubregen constatirt; ein anderer Zusammenhang mit den atmosphärischen Niederschlägen und sonstigen Erscheinungen konnte jedoch nicht gefunden werden. (Wien. Sitzungsb. **74**. 67.)

Daubrée, Beobachtungen über die innere *Structur einer der Massen des Meteoreisens* von Ovifak. (C. r. **84**. 66.)

Daubrée, Notiz über einen *Meteorsteinfall* am 16. Aug. 1875 zu Feid-Chair (Algier). (C. r. **84**. 70.)

7. Analytische Chemie.

Trébault, Ein *neuer Indicator für Säuren und Alkalien*. Die Alkalisalze, sowie das Kalksalz der Pikraminsäure oder des Dinitramidophenols werden in alkalischer Lösung roth, in sauren Flüssigkeiten gelbgrün, und dieser Farbenwechsel lässt sich durch abwechselndes Zusetzen von Säuren und Alkalien beliebig oft wiederholen. Mit der rothen Lösung getränktes und getrocknetes Papier kann als Ersatz für Lackmuspapier dienen. (Journ. Pharm. Chim. [4] **23**. 263; Arch. Pharm. [3] **10**. 65.)

W. Griffin, *Beschreibung eines Schwefelwasserstoffapparates für analytische Zwecke*. Das Entwickelungsgefäss desselben besteht aus drei übereinander liegenden und durch kurze Röhren miteinander verbundenen Glaskugeln, von welchen die unterste zur Aufnahme der verdünnten Säure, die oberste zur Aufnahme eines oder mehrerer grösserer Stücke von

Schwefeleisen dient, während die mittlere mit einem durch einen Hahn verschliessbaren Gasableitungsrohre versehen ist. Wenn der Apparat nicht gebraucht wird, soll er so aufgestellt werden, dass die Säurekugel unten ist. Bei der Benutzung kehrt man den Apparat um, damit die Säure mit dem Schwefeleisen in Berührung kommt. Das Princip des Apparates ist also durchaus nicht neu. (Chem. N. **34**. 280.)

Pollacci, *Nachweis von Jodaten durch Phosphor*. (Arch. Pharm. [3] **10**. 67; C.-Bl. 1874 266.)

Cerne, Neue *Reaction der Jodate und Jodide*. (Arch. Pharm. [3] **10**. 67; C.-Bl. 1876. 690.)

H. Pellet, Ueber die *Fällung der Phosphorsäure* durch Ammoniak bei Gegenwart von Kalk, Baryt, Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd. 1. *Baryt und Kalk*. Die Flüssigkeit enthält 1 Grm. Phosphorsäure, Kalk in ungenügender Menge, um damit Tricalciumphosphat zu geben, Baryt in ausreichender Menge, um alle Phosphorsäure zu sättigen. Setzt man Ammoniak hinzu, so erhält man einen Niederschlag, welcher allen Kalk als dreibasisches Phosphat enthält. Ueberschüssige Phosphorsäure wird mit Baryt verbunden. — 2. *Baryt und Magnesia*. Wenn diese Basen innerhalb relativer Mengen vorhanden sind, so fällt durch Ammoniak zuerst $PO_5,2MgO,HO$, und nachher phosphors. Baryt. — 3. *Kalk und Magnesia*. Wenn an Stelle von Baryt (unter Nr. 1) Magnesia vorhanden ist, so fällt durch Ammoniak das Calciumphosphat, und überschüssige Phosphorsäure ist an Magnesia gebunden. In einem Gemenge, welches 3 Thle. Phosphorsäure, so viel Kalk, als zum Sättigen von $^3/_4$ dieser Säure, und so viel Magnesia, als zur Sättigung von $^2/_4$ derselben nöthig ist, endlich Baryt im Ueberschusse enthält, so wird durch Ammoniak aller Kalk als $PO_5,3CaO$ und alle Magnesia als $PO_5,2MgO,HO$ gefällt, während die überschüssige Phosphorsäure mit Baryt verbunden bleibt. — 4. Wenn die Flüssigkeit Phosphorsäure, Kalk, Baryt, Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd enthält und zwar in solchen Mengen, dass jede dieser Basen zur Sättigung der Phosphorsäure ausreicht, so schlägt Ammoniak Tricalciumphosphat, Aluminiumphosphat und Eisenphosphat nieder. Vf. führt einige quantitative Versuche an, aus denen diese Resultate sich ergeben. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 105.)

H. Pellet, Ueber die *Bestimmung der Thonerde und des Eisenoxydes bei Gegenwart von Phosphorsäure*. Aus der vorstehenden Notiz über die Theilung der Phosphorsäure zwischen verschiedenen Basen ergiebt sich ein Verfahren zur Bestimmung der Thonerde u. des Eisens bei Gegenwart von Phosphorsäure. Zu einer Lösung, welche Phosphorsäure, Thonerde und Eisenoxyd enthält, setzt man überschüssiges Chlorcalcium (berechnet für die Formel $PO_5,3CaO$) und fügt Ammoniak hinzu. Es bildet sich Tricalciumphosphat, Aluminium- und Eisenphosphat. Der gemischte Niederschlag wird geglüht und gewogen, der Rückstand in Salzsäure gelöst und in einem Theile der Lösung die Phosphorsäure durch Uran bestimmt. In einem anderen Theile der Lösung bestimmt man das Eisen durch Zinnchlorür. Berechnet man mittels der Phosphorsäurebestimmung den Kalk als $PO_5,3CaO$, addirt dies zu dem Eisenoxyde Fe_2O_3, welches mit Zinnchlorür bestimmt ist und zieht diese Summe von dem Gewichte der geglühten Niederschläge ab, so ergiebt die Differenz die Thonerde. Wenn man die Phosphorsäure nicht durch Uran titriren will, so kann man sie auch direct nach bekannten Methoden bestimmen. Wenn die zu untersuchende Lösung ausser Phosphorsäure, Thonerde und Eisenoxyd auch noch Schwefelsäure enthält, so muss man letztere, um die Bildung von Gyps zu vermeiden, vorher durch Baryt abscheiden. In dem Filtrate schadet der überschüssige Baryt nichts, wenn man nur in genügenden Mengen Chlorcalcium zusetzt, damit alle Phosphorsäure als $PO_5,3CaO$ gefällt werden kann. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 106.)

Aug. Almén, Die relative *Empfindlichkeit der Carbol- und Salicylsäurereactionen*: mit Eisenchlorid, mit Ammoniak und unterchlorigs. Natron, mit Anilin und unterchlorigs. Natron, mit Bromwasser, mit salpeters. Quecksilberoxydul und einer Spur salpetriger Säure, mit salpeters. Quecksilberoxyd und einer Spur salpetriger Säure, mit Millon's Reagens. Diese Reactionen werden in der Abhandlung beschrieben und auf ihre Empfindlichkeit miteinander verglichen. (Upsala Läkareförenings Förhandlingar **11**; Arch. Pharm. [3] **10**. 44.)

8. Technische Chemie.

Valton, Ueber einen *rothbrüchigen Zustand des Eisens*. Vf. hat zahlreiche Versuche mit schwedischen Eisen- und Stahlsorten erster Qualität angestellt, aus denen zu folgen scheint, dass alle Stabeisensorten und auch die weichen Stahlsorten bei einer Temperatur unter Dunkelrothgluth leicht und plötzlich brechen. Dieselbe muss zwischen 300 u. 400° liegen und ist diejenige, bei welcher Holz in Berührung mit dem Metall zu brennen beginnt. (B.- u. Hüttenm.-*Ztg*. **36**. 25.)

F. Hurter, Ueber eine *Ursache des unregelmässigen Verlaufes pneumatischer Processe*. Die in der Technik verwertheten chemischen Processe werden manchmal, je nach dem Zustande der verwendeten Reagentien, als trockene, nasse und pneumatische Processe unter-

schieden. Man hat unter die pneumatischen Processe namentlich auch den Hargreaves'schen Sulphatprocess und den Deacon'schen Chlorprocess gezählt, hat diesen beiden Processen vorgeworfen, dass sie unregelmässig arbeiten, hat diesen Vorwurf, welcher speciell dem Hargreaves' Processe gemacht worden, generalisirt und auf sämmtliche pneumatische Processe übertragen (vgl. Lunge, Pol. J. 1876. **219**. 252). Dieser Vorwurf ist nicht unbegründet. Jedem pneumatischen Processe, speciell wo man Gase auf feste Körper einwirken lässt, hängen gewisse Unannehmlichkeiten an, oft so gross, dass diese Processe wieder verworfen werden. Vf. zählt diese Unannehmlichkeiten auf und geht besonders auf diejenigen ein, welche durch Temperaturverschiedenheiten innerhalb der Masse verursacht werden. Er zeigt auf mathematischem Wege, wie diese Schwierigkeiten zu überwinden sind. (Pol. Journ. **223**. 200.)

Fr. Bode, Ueber *Concentration von Schwefelsäure auf* 60°B. und über *Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure* des Gay-Lussac'schen Apparates. Gekrönte Preisschrift, vom Ver. zur Beförd. d. Gewerbfl. in Berlin ausgeschrieben. (Pol. J. **223**. 90.)

F. Heidepriem, Ueber die *Beziehungen zwischen der relativen Dichte und dem Stärkegehalte der Kartoffeln* und eine neue, *zur Berechnung des Stärkegehaltes der Kartoffeln aus ihrem spec. Gewichte* aufgestellte Tabelle. Indem wir auf die in dieser Arbeit mitgetheilten Versuche und die darauf gegründeten Rechnungen verweisen, geben wir nachfolgend die oben genannte Tabelle.

Specifisches Gewicht	Stärkemehl	Trockensubst.	Specifisches Gewicht	Stärkemehl	Trockensubst.
1,060	7,09	14,36	1,103	16,31	23,53
1,061	7,35	14,57	1,104	16,52	23,74
1,062	7,57	14,79	1,105	16,74	23,96
1,063	7,78	15,00	1,106	16,95	24,17
1,064	7,99	15,21	1,107	17,16	24,38
1,065	8,20	15,42	1,108	17,37	24,59
1,066	8,42	15,64	1,109	17,59	24,81
1,067	8,63	15,85	1,110	17,82	25,02
1,068	8,84	16,06	1,111	18,01	25,23
1,069	9,06	16,28	1,112	18,23	25,45
1,070	9,27	16,49	1,113	18,44	25,66
1,071	9,48	16,70	1,114	18,66	25,88
1,072	9,70	16,92	1,115	18,87	26,09
1,073	9,91	17,13	1,116	19,08	26,30
1,074	10,12	17,34	1,117	19,29	26,51
1,075	10,33	17,55	1,118	19,50	26,72
1,076	10,55	17,77	1,119	19,71	26,93
1,077	10,76	17,98	1,120	19,93	27,15
1,078	10,97	18,19	1,121	20,14	27,36
1,079	11,19	18,41	1,122	20,36	27,58
1,080	11,40	18,62	1,123	20,56	27,78
1,081	11,61	18,83	1,124	20,78	28,00
1,082	11,83	19,05	1,125	21,00	28,22
1,083	11,04	19,26	1,126	21,21	28,43
1,084	12,25	19,47	1,127	21,32	28,64
1,085	12,46	19,68	1,128	21,63	28,85
1,086	12,68	19,90	1,129	21,85	29,07
1,087	12,89	20,11	1,130	22,06	29,28
1,088	13,11	20,33	1,131	22,27	29,49
1,089	13,33	20,55	1,132	22,49	29,71
1,090	13,54	20,76	1,133	22,70	29,92
1,091	13,75	20,95	1,134	22,91	30,13
1,092	13,97	21,19	1,135	23,13	30,35
1,093	14,18	21,40	1,136	23,34	30,56
1,094	14,39	21,61	1,137	23,55	30,77
1,095	14,61	21,83	1,138	23,76	30,98
1,096	14,82	22,04	1,139	23,92	31,19
1,097	15,03	22,25	1,140	24,18	31,40
1,098	15,24	22,46	1,141	24,39	31,61
1,099	15,46	22,68	1,142	24,61	31,83
1,100	15,67	22,89	1,143	24,82	32,04
1,101	15,88	23,10	1,144	25,03	32,25
1,102	16,10	23,32	1,145	25,24	32,46

Hieran knüpft Vf. noch Mittheilungen über die Methoden zur Bestimmung des spec. Gew. und giebt schliesslich noch eine Tabelle zur Bestimmung des Gehaltes an Stärkemehl und Trockensubstanz in den Kartoffeln aus dem Gewichte von 5 Kgrm. Kartoffeln unter Wasser. (Landw. Vers.-Stat. **20.** 1.)

W. Kirchmann, Notiz über den *Geschmack der Heracleumarten.* Bei einer Verarbeitung der Samen von Heracleum asperum entwickelte sich ein penetranter Hopfengeruch; es interessirte dies den Vf. deshalb sehr, weil ihm durch Reimers die Mittheilung wurde, dass vor 25 Jahren in der Weimarer Gegend die Bierbrauer Heracleum Sphondylium als Zusatz zum Biere hätten sammeln lassen. (Arch. Pharm. [3] **10.** 44.)

Fr. Haugk, Neue *Methode, das Gold aus alten Tonbädern zu fällen.* Nachdem das Tonbad seine Dienste gethan hat, filtrirt man dasselbe in eine weisse Glasflasche, alkalisirt es mit etwas doppeltkohlens. Natron und fügt dann tropfenweise so lange concentrirte alkoholische „Anilinroth-Lösung" hinzu, bis die Flüssigkeit eine tief himbeerrothe Färbung angenommen hat. Hierauf stellt man die Flasche 6—8 Stdn. an ein hell beleuchtetes Fenster. Nach dieser Zeit hat sich das beim Tonungsprocesse nicht in Verwerthung gekommene Gold als dunkel violettes Pulver niedergeschlagen und die überstehende Flüssigkeit ist farblos geworden. Diese giesst man, als unbrauchbar, vom Niederschlage sorgfältig ab. Bei jeder neuen Tonungsprocedur filtrirt man das in Gebrauch gewesene Goldbad wieder in dieselbe Flasche, direct auf den früher erhaltenen Niederschlag und verfährt wie oben angegeben weiter. Hat sich nach und nach eine genügende Menge Goldoxydul angesammelt, so bringt man dasselbe auf ein Filter, wäscht sehr gut aus, trocknet das Filter und verbrennt es. Die Filterasche mit dem darin enthaltenen Golde löst man schliesslich unter Anwendung gelinder Wärme in überschüssigem Königswasser auf, verdünnt die Lösung mit etwas destillirtem Wasser und filtrirt den ungelösten Rückstand ab. Die auf diese Weise erhaltene Goldlösung dampft man schliesslich zur Trockne ein. Das Residuum ist fast chemisch reines Chlorgold. Die geringe Verunreinigung, welche dasselbe durch die Asche des Filters enthält, ist für den Werth des Präparates gleich Null. (Phot. Arch. **18.** 6.)

Petroleumindustrie *der Vereinigten Staaten von Nordamerika.* (B.- und Hüttenm.-Ztg. **36.** 16.)

C. Scheibler, Zur Geschichte der *Rübenzuckerfabrication.* (Pol. J. **223.** 209.)

J. Hausner, Das *Grünfärben der Schafwolle und Tuche mittels Pikrinsäure.* (Pol. J. **223.** 107.)

Ed. Ebermayer, Ueber *Untersuchungen von Töpfergeschirr.* (Pol. J. **223.** 98)

P. Tunner, Zur *Nomenclatur von Stahl und Eisen.* Bekanntlich wurde gelegentlich der Weltausstellung in Philadelphia ein internationales Comité gebildet, welches für die in den letzteren Jahren verwirrt gewordene Benennung für Stahl einen Vorschlag zu erstatten hatte (vergl. S. 111). Herbeigeführt, oder richtiger gesagt, möglich gemacht, wurde die Verwirrung durch den Umstand, dass es mit den modernen Stahlprocessen (dem Bessemern, Martiniren und der Tiegelschmelzerei in Siemens-Regenerativ-Gasöfen) gelungen ist, auch jene wenig Kohle enthaltenden Arten des schmiedbaren Eisens mit Leichtigkeit in einem derartigen flüssigen Zustande zu erhalten, dass sie zu Ingots ausgegossen werden können, was bis dahin wesentlich nur bei den kohlenreicheren und darum leicht flüssigeren Arten des schmiedbaren Eisens der Fall war.

Diese kohlenreichen, dabei aber noch schmiedbaren Sorten des Eisens sind ohne Ausnahme durch die interessante und wichtige Eigenschaft der Annahme von Härtung u. Temperung charakterisirt, und erhielten schon vor Jahrhunderten allgemein die Benennung Stahl. Nachdem der Stahl jedoch auf sehr verschiedenen Wegen dargestellt wurde, ist jene Sorte, welche zuletzt im flüssigen Zustande erhalten und zu Ingots gegossen ward, durch die Benennung Gussstahl ausgezeichnet worden. In etwas späterer Zeit ist es jedoch gelungen, auch die strengflüssigeren, wenig Kohle enthaltenden Sorten des schmiedbaren Eisens, das Schmiedeeisen, in Tiegeln zu schmelzen, zu Ingots zu formen. Allein damals liessen sich die Stahlfabrikanten so wenig wie die Professoren beikommen, diese Härtung und Temperung nicht annehmenden Sorten Gussstahl zu nennen. Wie bekannt, wurde dafür in England die Bezeichnung homogeneous metal (gleichartiges Metall, gleichartiges Eisen) gewählt, wodurch angezeigt worden ist, dass die besondere Eigenschaft desselben in der Gleichförmigkeit besteht, welche sonst nur allenfalls beim Stahl, aber nicht beim Schmiedeeisen zu finden war. Niemand dachte damals daran, etwas als Stahl zu benennen, was dem allgemein anerkannten und darum zu Recht bestehenden Begriffe von Stahl widersprach. Die von dem Eingangs genannten Comité einstimmig in Vorschlag gebrachte Benennung, resp. Eintheilung der schmiedbaren Eisensorten in Schweissstahl und Schweisseisen, wie in Flussstahl (Ingotstahl) u. Flusseisen (Ingoteisen) erregt in Amerika eine lebhafte Debatte. Sie stösst auf mehrseitigen Widerspruch, welcher zum Theil durch pecuniäre Interessen getragen erscheint und Gegenvorschläge für die fragliche Benennung zum Vorscheine bringt, deren hier in Kürze gedacht werden soll.

Im „Engineering and Mining Journal", vom 9. Decbr. 1876, bringt der Stahlfabrikant William Metcalf in Pittsburg für sämmtliche Eisensorten die Eintheilung in Gusseisen,

Schmiedeeisen und Gussstahl in Vorschlag. Hierbei umfasst das Wort Gusseisen alles Roheisen und Gusseisen, d. h. alle nicht schmiedbaren Eisensorten; unter Schmiedeeisen sollen dagegen alle jene Eisen und Stahlsorten begriffen sein, welche schmiedbar, aber zuletzt nicht aus dem flüssigen Zustande hervorgegangen sind; und mit dem Ausdrucke Gussstahl sollen alle jene Eisen- und Stahlsorten umfasst werden, welche schmiedbar u. zuletzt aus dem flüssigen Zustande hervorgegangen sind, als Ingots erhalten wurden. Metcalf meint, dass die drei Worte Gusseisen, Schmiedeeisen und Gussstahl altbekannte und gewohnte Ausdrücke sind, daher leicht allenhalben Eingang finden würden. Allerdings sind dies bekannte Ausdrücke, mit welchen jedoch bisher ganz andere Begriffe verbunden waren, und gerade dieserwegen müsste bei Annahme dieser Bezeichnungen nach Metcalf die dadurch herbeigeführte Verwirrung nur um so grösser werden. Auch erscheint die dabei ausgesprochene Ansicht sehr zweifelhaft, dass es wenig zu bedeuten haben könne, wenn fortan Cäment-, Puddling-, Herdfrisch-, Gerbstahl etc. unter Schmiedeeisen eingereiht erschienen, nachdem diese Stahlsorten gegenüber dem Gussstahle schon jetzt von nur geringer Bedeutung seien und in nicht sehr ferner Zeit ganz verschwunden sein würden.

Weiter wird gegen die vom internationalen Comité vorgeschlagene Nomenclatur eingewendet, dass die dabei festgehaltene Unterscheidung von Stahl und Schmiedeeisen darum wenig Werth habe, weil zwischen beiden keine scharfe Grenze gezogen werden könne. Indessen ebenso unmöglich ist es, eine scharfe Grenze zwischen Stahl und Roh- oder Gusseisen zu ziehen, welchen Unterschied dessen ungeachtet Metcalf doch beibehält. Ueberhaupt giebt es in der Natur wenig scharfe Grenzen, sondern nur meist allmälige Uebergänge. Jedenfalls wird es in der Regel viel leichter und sicherer zu entscheiden sein, ob ein fragliches Stück Eisen, nach dem bisher allgemein bekannten Begriffe von Stahl, zu diesem oder zum Schmiedeeisen zu zählen sei, als es nach der von Metcalf vorgeschlagenen Eintheilung in Gussstahl und Schmiedeeisen möglich sein würde.

Im „Engineering and Mining Journal" vom 16. Decbr. v. J. sind zwei Artikel enthalten, welche sich sehr geharnischt gegen einen Erlass (vom 14. Juli 1876) der Regierung in den Vereinigten Staaten aussprechen, weil in diesem Erlasse an die Zollämter die Instruction ertheilt wird, dass die Producte des Martin-Processes Eisen oder Stahl sein können, und demgemäss dem niederen oder höheren Zoll unterliegen, worüber die Zollbeamten in jedem fraglichen Falle, auf Grundlage von vorgenommenen Proben, zu entscheiden haben. Diese, wie dem Vf. dünkt, ganz correcte Entscheidung der amerikanischen Regierung hat unter den dortigen Stahlfabrikanten grosse Ueberraschung und Beunruhigung, und zugleich das Bestreben hervorgerufen, diese Entscheidung wieder rückgängig zu machen. Nöthigenfalls soll dafür der Congress (das Parlament) in Anspruch genommen werden. Incorrect erscheint diese Entscheidung jedoch insofern, als immer noch alle Producte des Bessemerns wie der Tiegelschmelzerei als Stahl behandelt werden, was auf dem eingeschlichenen Irrthume beruht, dass alle aus dem flüssigen Zustande hervorgegangenen schmiedbaren Eisensorten Stahl sein müssten. Sowie die Producte des Martin-Processes, können auch die Producte des Bessemerns und der Tiegelschmelzerei Eisen oder Stahl sein.

Unrichtig ist es, wie schon im Eingange dieses Artikels angeführt wurde, dass alle aus dem Schmelztiegel hervorgegangenen schmiedbaren Eisensorten stets als Stahl angesehen worden sind, wie R. W. Raymond in einem zweiten Artikel des „Engineering and Mining Journal" vom 16. Dec. v. J. angiebt; aber richtig ist es, dass mit der Tiegelschmelzerei, wie mit dem Bessemern und Martiniren, anfänglich nur nach Stahl getrachtet wurde, weil dieser im Preise ungleich höher stand, als das Schmiedeeisen, und letzteres überdies viel schwerer im entsprechend flüssigen Zustande zu erhalten war. Und ebenso richtig ist, dass viele Fabrikanten auch später (nachdem schon erkannt war, dass es für die gewöhnlichen Verhältnisse besser sei, in dem Bessemer-Converter weichere Producte darzustellen) es in ihrem Interesse fanden, die Benennung Gussstahl auf alle Erzeugnisse der modernen Processe auszudehnen.

Entsprechend dem Geiste der Einfuhrzölle würde es sein, wenn diese auf Flusseisen (Ingoteisen) eben so hoch wie auf Flussstahl (Ingotstahl) gesetzt würden; entgegen, wenn der Schweissstahl und noch vielmehr das Schweisseisen niedriger zu verzollen wären.

In der Regel wird es für einen gewandten Fachmann nicht schwer sein, aus dem Bruchansehen das Flusseisen vom Schweisseisen und desgleichen den Schweissstahl vom Flussstahl zu unterscheiden. Nur bei einer vorzüglichen Qualität der Schweissproducte kann es schwierig sein, diese von den Flussproducten zu unterscheiden; allein solche vorzügliche Schweissproducte sind zugleich im Preise wenig verschieden von den Flussproducten, daher es keine Ungerechtigkeit wäre, wenn dieselben in Betreff des Eingangszolles jenen der Flussproducte gleich gehalten würden.

Den bisherigen Unterschied zwischen Stahl und Schmiedeeisen im Zollsatze fallen zu lassen, wäre unbillig u. ungerechtfertigt. Unbillig, weil die verschiedenen Stahlsorten im Preise höher stehen müssen, da zu ihrer Darstellung reinere, und darum kostspieligere Rohmaterialien verwendet werden; ungerechtfertigt aber, weil die Unterscheidung von Stahl und Eisen fast immer leicht und sicher zu treffen ist. (Oesterr. Ztschr. **25**. 37.)

H. Seger, Ueber das sogen. *plastische Dinaskrystall*. Von diesem bereits (1876. 702) besprochenen Material hat Vf. eine Analyse ausgeführt und folgende Zusammensetzung erhalten:

Kieselsäure	87,89	Kalk	0,95
Thonerde	7,17	Kohlensäure und gebund. Wasser	3,04
Eisenoxyd	0,82		

(Töpfer- und Zieglerz. 1876. 273; Pol. J. **222**. 503.)

C. Bischof, Nachtrag über das sogen. *plastische Dinaskrystall*. Anknüpfend an seine frühere Notiz (1876. 702) theilt Vf. mit, dass er neuerdings von dem Urheber dieses feuerfesten Cämentes, H. Neukenbeuser in Bonn, eine Probe zur Analyse erhalten hat, um nachzuweisen, dass das Material zur Zeit reiner hergestellt wird, als dies früher in Folge zufälliger Verunreinigungen geschehen. Da die vorgenommene Untersuchung thatsächlich ein wesentlich flussmittelfreieres (im specielleren Sinne) und nicht blos ein mehr oder weniger wechselndes, sondern beträchtlich verschiedenartig zusammengesetztes Product ergeben, so steht Vf. nicht an, das Resultat seiner neuen Untersuchung hier mitzutheilen. Das jetzige Material ist deutlich heller gefärbt, graulichweiss, mit nur einem Stich ins Graue, fühlt sich durchweg fein, nicht körnig an und färbt stärker (puderartig) ab. Auf einem Messingsieb mit 225 Maschen auf 1 C.-C. bleibt von dem bei aller Feinheit doch knirschenden Mehl nichts Siebgrobes liegen. Erst auf einem Siebe mit 720 Maschen verbleibt ein Rückstand von 3,4 p. c., bestehend aus ganz gleich feinem Streusand, der unter der Loupe klare, durchscheinende, runde Quarzkörnchen mit nur wenigen schwarzen Pünktchen wahrnehmen lässt. Digerirt mit Wasser, reagirt dasselbe gleichfalls schwach, doch deutlich alkalisch, und wird eine geringe Menge Kalk nebst Kieselsäure ausgezogen. Mit Salzsäure übergossen, zeigt sich keine Bläschenentwicklung; sie ist nur vereinzelt in dem geringen Streusandrückstand zu bemerken. Die mit Wasser angemachte Masse giebt wie früher einen bildsamen, an der Luft jedoch in kurzer Zeit thonharten Teig, dessen Formbarkeit eine noch vermehrtere ist. Das specifisch leichtere oder voluminösere Material erfordert etwas mehr Wasser zur Durchfeuchtung, giebt aber dann eine mehr homogene, kittähnliche Masse, geeignet zu jeder gewünschten scharfkantigen wie zarten Formgebung. Entsprechend der grösseren Wasseraufnahme schwindet auch dieser feinere Cäment ein wenig mehr. Während für das frühere Material bei völliger Austrocknung bis zu 170° die Schwindung = 4,5 bis 5 p. c. linear gefunden wurde, beträgt sie bei dem jetzigen reichlicher durchfeuchteten Material 5 bis 5,5 p. c. Vermindert man den Wasserzusatz etwa von 18 bis auf 14 Gew. p. c. und noch mehr, so ist die Schwindung eine entsprechend geringere und kann bis auf 3 und selbst 2 p. c. herabsinken. Wird die hellere, feinkörnige und dichte, getrocknete Masse bis zur hellen Rothgluth erhitzt, so verhält sie sich namentlich hinsichtlich der Unveränderlichkeit des Volums, der Abwesenheit von Rissen und Sprüngen ganz gleich; sonst erscheint sie ein wenig fester gebrannt, und ist der Bruch von recht gleichmässigem Aussehen. Wird der Hitzgrad höher gesteigert und die Proben einer Temperatur ausgesetzt, in welcher ein beigefügter Gusseisensplitter wulstförmig zusammenfloss, so lässt der neue Cäment wie der frühere keine Anzeichen von Schmelzung wahrnehmen. Der Bruch zeigt keine verkittete, sondern eine mürbe, einsaugende Masse. Vermehrt man den Hitzgrad bis zur Schmelzhitze von Gussstahl, so dass ein mitgeglühter Gussstahlsplitter abzufliessen beginnt, so erscheinen die Proben für das unbewaffnete Auge noch unverändert; dagegen sind sie unter der Loupe und namentlich im Sonnenlichte mit feinstem, glänzendem Schmelz überzogen. Bei dem jetzigen Cäment tritt dieser Schmelz in stärkerem Grade auf. Der Bruch zeigt jetzt eine verdichtete, ölige Masse; früher ergab sich eine losere, körnige Masse, welche beim Zerschlagen stäubt. Der Versuch wurde wiederholt und zwar unter Erhöhung des Hitzgrades, so dass der mitgeglühte Gussstahlsplitter ohne sichtbaren Rest zusammenfloss; die Proben waren nun glasirt, die jetzigen mehr als die früheren, doch ist die Form bei beiden noch gut erhalten. Wurde endlich die Prüfungshitze so weit getrieben, dass ein in einer Thonerdekapsel eingeschlossener Platindraht zur Kugel zusammenfloss, so war die neue Cämentprobe aussen stark glasirt, glasglänzend, innen löcherig-höhlig, rundblasig. Gegenüber dem älteren Cäment giebt sich eine grössere Schmelzbarkeit durch den reichlicheren Glanz aussen, wie grössere Blasigkeit innen zu erkennen. Noch augenfälliger tritt dieser Unterschied hervor, wenn vorher beide Materialien auf das allerfeinste zerrieben werden; alsdann hat sich bei derselben heftigen Erhitzung der jetzige Cement völlig ausgebreitet als ein glasig-glänzendes Email, während bei dem früheren die Form noch einigermassen erhalten war. Die chemische Analyse ergab:

Kieselsäure	86,42*	Magnesia	0,22
Thonerde	9,33	Alkali (als Kali berechnet)	0,37
Eisenoxyd	0,86	Glühverlust	2,40
Kalk	0,34		99,94

* Mittel aus zwei sehr nahestehenden Bestimmungen.

Die eigentlichen Flussmittel: die alkalischen Erden nebst dem Eisenoxyd und Alkali, welches letztere dieses Mal nebst der Magnesia bestimmt wurde, haben um mehr als die Hälfte abgenommen. Anderseits hat die Menge der Thonerde sehr bedeutend, fast genau um das Doppelte zugenommen. (Das inzwischen von Seger (s. v. Notiz) analysirte ähnliche Material bildet — bei seinem vermehrten Thonerde-, dagegen verminderten Flussmittelgehalte — den Uebergang zwischen der älteren und neueren Zusammensetzungsweise dieses Materials.) Der Gehalt an Kieselsäure hat sich um 1 p. c. vermindert. Das jetzige sehr gleichartige, feinkörnige, an eigentlichen Flussmitteln im Wesentlichen freiere, dagegen an Thonerde bedeutend reichere Material nimmt pyrometrisch eine noch etwas tiefere Stellung ein. Wenn auch durch den geringeren Gehalt an eigentlichen Flussmitteln eine Erhöhung der Schwerschmelzbarkeit eingetreten ist, so wird doch durch den so sehr vermehrten Thonerdegehalt, welcher doch lange noch nicht eine basische Verbindung erreicht, dieser Gewinn mehr als ausgeglichen. Wie schon oben näher dargelegt worden, hält sich indess das Material in bis zur Gusseisen- ja Gussstahlschmelzhitze gesteigertem Hitzgrade ausgezeichnet. (Pol. J. **222.** 570.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Einwirkung von Kaliumnitrit auf Nitroanilin und Acetonitranilid von Armand Mueller. Werden die nicht zu verdünnten, mit Salpetersäure versetzten wässerigen Lösungen des Nitracetanilins oder des Nitranilins mit Kaliumnitrit behandelt, und zwar so, dass auf 1 Aeq. dieser Stoffe mindestens $1^1/_2$—2 Aeq. Nitrit angewandt werden, sodann das Product nach beendigter Reaction mit concentrirtem Ammoniakgeist versetzt, so scheidet sich augenblicklich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein intensiv roth gefärbter krystallinischer Körper aus, der, gewaschen und nach dem Trocknen zerrieben, ein homogenes rothbraunes Pulver darstellt. — Die intensiv gelb gefärbte Mutterlauge enthält u. A. Diazoamidonitrobenzol. —

Die sämmtlichen Eigenschaften der rothen Substanz stimmen mit denjenigen überein, welche M. Vogel (1865. 740) für seinen gelben Farbstoff „*Zinalin*", den er aus Rosanilinsalzlösungen durch Einwirkung von salpetriger Säure darstellt, angiebt. — Die Substanz ist schwer löslich in kaltem und selbst kochendem Wasser, leicht löslich dagegen und mit rother Farbe in Alkohol und und Aether, auch in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aetzalkalien lösen ihn mit prachtvoll blutrother Farbe, aus welchen Solutionen er durch Säuren in gelben Flocken ausgeschieden wird. Er ist ein eigentlicher Farbstoff der Seide, nach Zugabe von Essigsäure zur Flotte, prachtvoll gelb färbt. In einer Ammoniakatmosphäre nimmt so behandelte Waare einen überaus schönen Scharlachton an, der indessen in gewöhnlicher Luft nach einiger Zeit wiederum verschwindet. Auf einfachere Weise und in grösseren Mengen wird er leicht dargestellt durch Erhitzen einer Lösung von 1 Gewthl. Acetanilid in 8 Gewthln. Salpetersäure auf 75° C.; Versetzen der Lösung nach beendigter Reaction mit ihrem gleichen Volumtheil kochenden Wassers, Filtriren durch Glaswolle und Behandeln der Flüssigkeit mit Kaliumnitrit und Ammoniak wie oben angegeben. — Eine vorläufige Elementaranalyse ergab Zahlen, zu welchen am Besten die Formel $C_{18}H_{12}N_5O_3$ passt. Demnach dürfte der Körper wahrscheinlich *Phenol-di-diazonitrobenzol* sein, was zufolge seiner Bildungsweise nicht unmöglich erscheint. Bekanntlich werden Anilin und seine Substitutionsproducte durch salpetrige Säure in Diazokörper verwandelt. Beim Kochen mit Wasser, oder beim Behandeln mit Alkalien liefern dieselben Phenolderivate, eventuell Phenol-Azotamine, zu welcher Körperclasse unzweifelhaft obiger Farbstoff gerechnet werden muss. Die näheren Eigenschaften und Zersetzungsproducte dieser interessanten Substanz werde ich weiter verfolgen.

Zürich im Februar 1877.

Ueber die verschiedenen Anwendungen des Eisenmangans. Nach Gautier besteht die Rolle des Mangans im Spiegeleisen darin, das im Metallbade in Lösung verbliebene Eisenoxyd, das dem Metalle einen besonders rothbrüchigen Charakter verleiht, zu reduciren. Bessemer erkannte zuerst die Nothwendigkeit, diese reducirende Eigenschaft in einer besonderen Verbindung, dem Eisenmangan, anzusammeln. Henderson in Glasgow hat diese Verbindung praktisch verwirklicht und seine Fabricationsweise der Gesellschaft von Terrenoire überlassen. Dieser ist es gelungen, den Mangangehalt von 25 auf 75 p. c. als Maximum zu erhöhen und dabei den Preis bedeutend zu ermässigen.

1. *Erzeugung von Flusseisen.* Die Menge des zur Reduction nöthigen Mangans ist im Allgemeinen 1 p. c, wenn man dasselbe in der condensirten Form des Eisenmangans, d. h. 5 bis 6 Mal reicher als Spiegeleisen, dem Metall zusetzt; hierbei führt man dem Metall natürlich 5 bis 6 Mal weniger Kohlenstoff zu und erzielt so ein extra-weiches Flusseisen, dessen charakteristische Eigenschaften sind:

Elasticitätsgrenze	22—25 Kgrm.
Bruchbelastung	45 „
Ausdehnung auf 200 Mmtr. (B.- u. H.-Ztg. 1874. 234)	20—25 „

bei vollständigem Fehlen des Härtungsvermögens im Wasser.

Stellt man das Product der Bruchbelastung durch Endausdehnung auf, so erhält man die Zahlen:

105 für gewöhnliches Eisen,
305 für harten Stahl und
700 für extra-weiches Metall,

die einen jeden Vergleich des Widerstandes gegen den Stoss gestatten, welchen diese verschiedenen Materialien besitzen, und die die Ueberlegenheit des neuen Metalles zeigen. Man verwendet es jetzt auch in Frankreich und England bei Schiffsbauten des Staates und auf vielen Eisenbahnen zu Locomotiven. Der Eisenmanganprocess ist für Production von weichen Flusseisenarten der sicherste und einfachste u. nachstehendes ist die bequemste Anwendung desselben. Es genügt, im Bessemerconverter das Eisenmangan in kleinen Stücken in einem Gefässe von Blech zu erwärmen, das man auf die Convertermündung stellt und dann entleert, indem das Gebläse abgestellt wird. Beim Martinprocesse erhitzt man es auf Rothgluth im Vorbereitungsofen.

2. *Flusseisen aus geringeren Rohstoffen.* Wenn man an Stelle von reinen Rohstoffen das Eisenmangan bei einem Metallbade anwendet, welches höchstens 4 Tausendstel Phosphor, 2 Tausendstel Schwefel, 1 p. c. Silicium oder $1^1/_2$—2 p. c. p. c. Mangan enthält, so erhält man ein Metall, das sich sehr leicht strecken lässt und dessen Verwendung nur durch den Widerstand gegen den Stoss, den es besitzen soll, begrenzt wird.

Die Anwesenheit von 1 p. c. Mangan im Metall verleiht ihm in dieser Beziehung einen besonderen Widerstand gegen den Stoss; man kann behaupten, dass dies das wirkliche Gegenmittel für die Gegenwart von Phosphor ist. Man gelangt dahin, indem man $1^1/_2$ p. c. Mangan mittels Eisenmangans von z. B. 60 p. c. Gehalt hineinschafft.

3. *Manganisirte Flussstahlsorten.* Dieser wohlthätige Einfluss des Mangans macht sich ebenfalls geltend, wenn es mindestens mit 1 p. c. in reinem Metalle sich befindet. Man erhält dann:

30 Kgrm. für die Elasticitätsgrenze,
35 „ für die Bruchbelastung und
20 p. c. für die Ausdehnung von 200 Mtr.

bei energischer Härtungseigenschaft im Wasser.

Dieses ist demnach ein wirklicher Stahl, nur mit Spuren von Kohlenstoff, der in hohem Grade dem Stosse widersteht. Die für Wagenachsen verlangte Biegsamkeit wird durch diese Fabricationsweise vollkommen erreicht.

Hackney spricht gegen die Theorie des Rothbruches durch Anwesenheit von Eisenoxyd; die einzige Ursache sei die Abwesenheit des mit dem Metalle verbundenen Mangans. Snelus glaubt, dass die strengen Schienenproben in England keine Verwendung phosphorhaltiger Stoffe zulassen, weil man dadurch ihre Widerstandsfähigkeit gegen den Stoss vermindert.

Lowthian Bell behauptet, dass die Stahlschienen seit einiger Zeit in England sich sehr abnutzen und so einen Theil ihrer Ueberlegenheit verlieren. Menelaus schreibt dies den strengen Proben zu; auch werden die Schienen zu weich gemacht, um den Versuchen widerstehen zu können.

Gautier bekämpft die ihm gemachten Einwendungen. Obgleich die Unverträglichkeit des Eisenoxydes und Mangans im Stahle in der That zweideutig ist, so bemüht er sich doch hauptsächlich mit Nachweisung der reducirenden Rolle des Mangans. Man kann auch ausgezeichneten Stahl ohne mit dem Metall verbundenes Mangan machen, wie dies eine von Riley citirte Analyse zeigt.

Wenn die englischen Stahlschienen zu weich sind, weil die Proben zu streng ausgeführt werden, so muss man, wie in Frankreich, einen billigen Mittelweg einschlagen, dann wird man ohne Nachtheil alte Eisenschienen bei der Fabrication von Stahlschienen verwenden können. Auch die Anwesenheit von Phosphor, der die Härte des Kopfes erhöht, wird dadurch sogar für die Schienendauer günstig. (Bull. de la soc. de l'ind. minéral.; B.- und Hüttenm.-Ztg. 35. 441.)

Technische Notizen.

Fermentirung von norwegischem Fischguano und gedämpftem Knochenmehle, von A. Pagel*. Die Anwendung von Fischguano und Knochenmehl nimmt immer mehr zu. Noch mehr würden sich die Landwirthe der beiden genannten Düngemittel bedienen, wenn deren Werthbestandtheile, Phosphorsäure und Stickstoff, leichter löslich, resp. wenn man deren Wirkung beschleunigen könnte. Man könnte sagen, dies ist ja leicht durch Aufschliessen mit Schwefelsäure zu bewirken; aber einestheils ist der Preis der Schwefelsäure immer ein ziemlich hoher, anderentheils lässt man in diesem Falle die aufschliessende Kraft der stickstoffhaltigen organischen Substanzen unbenutzt; dazu kommt noch, dass man durch das Aufschliessen mit Schwefelsäure sehr schmierige Producte erhält, welche sich besonders schlecht ausstreuen lassen. Nun giebt es ein äusserst einfaches, beinahe kostenfreies Verfahren, wenigstens einen Theil der werthvollen Düngerbestandtheile leicht löslich zu machen und sogleich zur Wirkung zu bringen, der Rest mag dann nach und nach der Pflanze zu Gute kommen; dies Verfahren ist das sogen. Fermentiren. Dasselbe besteht in nichts weiterem, als im Befeuchten der trocknen Düngemittel mit Jauche. — Hin und wieder ist die Fermentirung bereits angewandt worden**. Mehrere über diese Operation Seitens praktischer Landwirthe gestellte Anfragen veranlassten den Vf. zur Anstellung einiger Fermentirungsversuche. Wir übergehen unter Verweisung auf die Originalarbeit die Beschreibung dieser Versuche, und führen nur dasjenige an, was der Vf. über die Praxis des Fermentirens sagt.

Er bemerkt: „Wenn zum Schlusse eine genaue Vorschrift für die Anwendung des Fermentirens in der Praxis gegeben werden soll, so könnte dieselbe in Folgendem bestehen:

1. Man vermeide die Zuführung übermässig grosser Mengen von Harn oder Jauche, da hierdurch die Stärke der Fermentirung geschwächt wird. Beim Versetzen von 45 Kilo Knochenmehl mit 21 Litern Harn genügte diese letztere Menge, um 80 p. c des Stickstoffes löslich zu machen; für die Verhältnisse der Praxis dürfte hiernach ein passendes Verhältniss in 50 Kilo Knochenmehl oder Fischguano und 30 Lit. Harn oder Jauche bestehen.
2. Obige Knochenmehl-, bez. Fischguano- und Harnmengen werden innig gemischt und mit 10 p. c. Gyps, d. h. pro 50 Kilo (Gewicht vor dem Befeuchten) mit 5 Kilo Gyps durchgearbeitet.
3. Es empfiehlt sich, die zu bildenden Haufen mit Gyps oder Erde zu überdecken, um die Stickstoffverluste vollständig zu vermeiden.
4. Ist die Fermentirung richtig eingeleitet, so muss eine bedeutende, 40° C. übersteigende Temperaturerhöhung erreicht werden.
5. Die Beendigung der Fermentirung erkennt man daran, dass die Temperatur zu sinken beginnt.
6. Eine genaue Vorschrift über die Dauer der Fermentirung ist nicht zu geben, da dieselbe bei hoher Anfangstemperatur schnell, bei niedriger langsam verläuft; jedoch dürften 3—4 Wochen überall genügen. Sobald ein bedeutendes Sinken der Temperatur eingetreten ist, wird man gut thun, die Gyps- oder Erdbedeckung zu entfernen und den Haufen umzugraben; zeigen sich jetzt in demselben noch trockne Stellen, so ist es nöthig, diese mit etwas Jauche zu befeuchten und den ganzen Haufen wie zuvor noch ein Mal zu bedecken. Ein abermaliges Steigen der Temperatur deutet an, dass nunmehr auch die letzten Reste des bis dahin unveränderten Fischguanos und Knochenmehles durch den Fermentirungsprocess aufgeschlossen worden". (Ind.-Bl. 14. 57.)

Ueber die mit dem Kothe vom Schweine ausgeschiedenen Stoffwechselproducte und ihren Einfluss auf das Resultat der Verdauungsversuche, von E. Henze. (Schluss aus Nr. 11.) — Im wässerigen Auszug sind zwar ebenfalls die Trockensubstanz, der Stickstoff, Schwefel und die Asche bestimmt, Vf. hat aber hier nur, wie bereits bemerkt, den Schwefel zur Berechnung des Taurins benutzt. Er glaubt so sicher die Maximalmenge der Stoffwechsel-Producte erhalten zu haben und auch so im Stande zu sein, nicht nur den Einfluss derselben auf die Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Futters, sondern auch auf die Trockensubstanz desselben etc. feststellen zu können. Die Frage über die Verdaulichkeit des Fettes entzieht sich hierbei leider ganz dem Studium, da ja dasselbe im Futter und Koth auf dieselbe Weise

---

*Ztschr. des landw. Centralvereins der Prov. Sachsen. 1876. 33. Jahrg.

**Eine von Gebr. Zimmermann, Benkendorf der Versuchsstation Halle a. S. eingesandte Probe von fermentirtem Knochenmehle ergab folgende Resultate:

Gesammtstickstoff	2,14 p. c.
Unlöslicher Stickstoff	0,28 „
Löslicher Stickstoff	1,86 „
In Form von Ammoniak vorhandener Stickstoff	1,27 „
Vom Gesammtstickstoff waren demnach löslich	86,92 „

Eine Probe fermentirter Fischguano, eingesandt von der Knoblauch'schen Gutsverwaltung Loburg ergab:

Gesammtstickstoff	5,79 p. c.
Löslicher Stickstoff	0,28 „
Mithin waren vom Gesammtstickstoffe löslich	24, 7 „

ermittelt wird. Die Rohfaser wird durch die Stoffwechsel-Producte nicht alterirt, so dass man annehmen kann, die Rohfaser des Kothes ist nur der unverdaute Rest der Futterrohfaser; die Differenz zwischen Futter- und Kothrohfaser kann also, abgesehen von Versuchsfehlern, nur um eine verschwindend kleine Grösse von der wirklich verdauten Rohfasermenge abweichen. In der genannten Art sind nun von dem Assistenten VOIGT und dem Vf. der Koth nach Fütterung von Schlickermilch (Milchkoth), der nach Fütterung von Mais (Maiskoth), der nach Fütterung von Kartoffeln (Kartoffelkoth) und der nach Fütterung von Kartoffel, Mais und Schlickermilch (Kartoffel-, Mais-, Milchkoth) untersucht worden. Die gewonnenen Resultate, auf 100 Theile Trockensubstanz berechnet, zeigt die folgende Tabelle:

		Milchkoth	Kartoffel-Koth	Maiskoth	Kartoffel-, Mais-, Milchkoth	Saure Milch	Kartoffeln
Alter der Thiere		239 Tage	260 Tage	279 Tage	323 Tage		
Aether-Extract	Trockensubstanz	5,573	10,839	17,045	14,724	5,047	0,275
	Stickstoff	0,051	0,087	0,079	0,048	0,030	0,008
Alkohol-Extract	Trockensubstanz	4,039	11,354	5,806	10,141	19,459	1,489
	Stickstoff	0,194	0,524	0,264	0,847	0,328	0,049
	Asche	0,457	1,505	0,455	0,937	2,940	?
	Kali	0,091	0,379	0,182	0,424	1,292	?
	Natron	0,203	0,574	0,091	0,067	0,395	?
Wasser-Extract	Trockensubstanz	12,034	14,182	10,242	14,819	55,282	?
	Stickstoff	0,973	0,658	0,491	0,677	1,519	?
	Schwefel	0,156	0,105	0,097	0,096	0,124	?
	Asche	3,554	6,192	4,275	5,834	4,665	?

Die aus diesen Zahlen berechneten Stoffwechsel-Producte von 100 Thln. wasserfreiem Kothe enthält die Tabelle II, und Tabelle III zeigt den Einfluss, welchen dieselben auf die Berechnung der Verdaulichkeit der Nährstoffe des Futters ausüben.

Zusammenstellung der Resultate, betreffend die mitausgeschiedenen Stoffwechsel-Producte.

Tabelle II.					Tabelle III.								
	Milch-Koth	Mais-Koth	Kartoffel-Koth	Kartoffel-Mais-Milch-Koth		Milchkoth Verdauungscoëffi.	rev.	Maiskoth Verdauungscoëffi.	rev.	Kartoffelk. Verdauungscoëffi.	rev.	Kart.-Mais-Milchkoth Verdauungscoëffi.	rev.
Trockensubst.	9,97	17,87	21,77	24,37	Trockensubst.	94,59	95,14	90,75	92,47	92,11	94,00	96,96	97,74
Stickstoff entspr. Protein	0,31	0,39	0,66	0,97	Roh-proteïn	95,72	96,06	88,12	89,82	67,76	72,12	76,49	81,31
Stickstoff-freie Extractivst.	1,96	2,41	4,11	6,08	Stickstoff-freie Nährstoffe	98,54	98,90	94,80	95,28	98,34	99,04	96,63	97,18
Asche (Natron)	3,55	3,81	6,80	4,04	Rohfaser	—	—	42,60	42,60	38,82	38,82	45,56	45,56
	0,20	0,09	0,57	0,07	Asche	64,54	64,47	32,90	33,54	66,57	67,72	60,64	61,02

(Tagebl. d. 49. Naturf.-Vers. 1876, Beil. S. 164.)

Ueber den Werth der Leguminosenpräparate, von H. v. LIEBIG. Wenn Vf. nicht ansteht, gegen die Leguminose aufzutreten, so bedarf dies von vorn herein einer Klarstellung, denn was BENEKE zum Lobe derselben gesagt, soll in Bezug auf den hohen Nährwerth derselben nicht im Geringsten angetastet werden, denn dieser ist über allen Zweifel erhaben, wie ja die chemische Analyse und Hunderte von Nähr- u. Mastversuchen theoretisch und praktisch dargelegt haben. Einzuwenden ist nur, dass man einfache Mischungen von Erbsen, Bohnen u. anderen Leguminosenmehlen mit Cerealienmehlen, als Leguminose, wie früher die Revalenta arabica zu einem drei Mal höheren Preise verkaufen will, als dem wirklichen Marktpreise entspricht. Um sich über die chemische Zu-

sammensetzung der Hülsenfrüchte und der Cerealienmehle zu unterrichten, braucht man nur einen Blick in irgend eine der agriculturchemischen Nährstofftabellen zu werfen, und es ist wahrlich überflüssig, für die Höhe des Nährstoffgehaltes derselben noch eine besondere Analyse von Autoritäten, wie Kolbe oder Fleck in Dresden, in die Schranke zu führen. Hartenstein in Chemnitz betont die äusserst feine Vertheilung der Leguminose und die dadurch bedingte grössere Verdaulichkeit. Wenn ein dicker Mehl- und Erbsenbrei für Kranke schwer verdaulich ist, so ist dies leicht verständlich, weil eben die grosse Menge Stärkemehles nicht wie das Legumin mit verdaut wird. Nun ist es aber für einen Chemiker absolut unverständlich, warum das Leguminosenmehl Hartenstein's, in derselben Menge angewendet, sich anders verhalten soll, als die gleiche Erbsen- u. Mehlmischung, die man sich vom Mehlhändler in gleicher Qualität verschaffen kann. Durch feineres Mahlen der Leguminosen werden dieselben nicht leichter verdaulich gemacht, weil die Verdauung des Stärkemehles nur durch chemische Umwandlung in Zucker bewirkt wird, und nicht durch Reiben, denn die einzelnen Stärkekörnchen mechanisch zu verkleinern, ist Hartenstein ebenso wenig wie jeder andere im Stande Ebenso wenig vermag H. den Gehalt der Erbsen an Cellulose zu vermindern, mit Ausnahme der Entfernung der Hülsen, welche aber auch jede Köchin durch Abseihen entfernt, wenn dieselbe nicht vorzieht, bereits geschälte Erbsen zu kaufen. Während das feine Mahlen der Getreidekörner ganz wesentlich für ihre Verdaulichkeit ist, ist dies bei dem so abweichenden chemischen Verhalten der Hülsenfrüchte von ganz geringem Werthe. Die Eiweissstoffe der Cerealien sind unlöslich, das Legumin der Hülsenfrüchte dagegen leicht im Wasser löslich, und diese Löslichkeit wird durch geringen Alkalizusatz zum Wasser noch vermehrt. In Folge dieser Löslichkeit zerfallen die Erbsen beim Kochen und machen deshalb das Mahlen überflüssig. Der einzige Gewinn des Mahlens könnte in deren geringerer Kochzeit liegen, diese ist aber verschwindend klein, und die Praxis hat dafür ein anderes Mittel gefunden, nämlich das vorhergehende 12 stündige Einquellen der Erbsen in kaltem Wasser. Es werden dadurch die Zellenwände vielleicht noch besser zersprengt und gelockert, als durch das mechanische Zerreisen, und so erlangt man seinen Zweck ohne besondere Mühe und Kosten.

Die Vorzüge, welche eine Mischung von Erbsenmehl mit Cerealienmehl in Bezug auf Ernährung besitzt, beruhen in der Herstellung eines richtigen Nährstoffverhältnisses, andererseits geben die Cerealienmehle den Suppen eine schleimigere Consistenz, wodurch die groben Stärkekörner und Cellulosetrümmer der Erbsen suspendirt bleiben, während sich dieselben ohne diese Beimischung zu Boden setzen und die Suppe sehr dünn und mager erscheinen lassen. Unsere Köchinnen haben sich auch hier sehr rationell durch ein Einbrennen von Weizenmehl zu helfen gewusst. Die Schwerverdaulichkeit der grösseren Mengen Erbsenmehles allein beruht offenbar darauf, dass das grobe, schwer verkleisterbare Stärkemehl desselben länger im Darme verweilt, während das Legumin schon resorbirt ist, und ersteres dort Veranlassung giebt zur Bildung von Kohlens. und Grubengas. Bei Mischungen von Erbsen und grösseren Mengen Weizenmehl wird das Stärkemehl des letzteren durch die grössere Eiweismenge der Erbsen mit den übrigen Speiseresten mechanisch schneller entfernt. Der beobachtete höhere Nährwerth und die Verdaulichkeit der Hartenstein'schen Leguminose beruht daher offenbar nur in der Beimischung von Cerealienmehlen zu den Erbsen, keineswegs aber in der vollkommneren technischen Herstellung desselben. Die entsprechende Mischung kann aber nach Angabe des Arztes jede Hausfrau darstellen und nur dadurch kann man sich die Vortheile verschaffen, einen grossen Theil des theuern Fleisches durch das wohlfeilere Eiweiss oder den Käsestoff der Erbsen zu ersetzen. Mischt man halb Erbsen, halb Weizenmehl, so hat man das Verhältniss der Eiweissstoffe zu den Kohlenhydraten wie 1 : 4. Nimmt man auf 1 Pfd. Erbsen 2 Pfd. Weizenmehl, so hat man ein Verhältniss wie 1 : 5. Bei 1 Pfd. Erbsen- und $^1/_2$ Pfd. Weizenmehl ist das Verhältniss wie 1 : 2,8 etc. In vielen Fällen wird es jedoch besser sein, weniger Weizenmehl zu nehmen und einen Zusatz von Fett zu geben, wodurch der Rest des Stärkemehles ebenfalls leichter verdaut und das für den Körper nöthige Fett derart geliefert wird. Der wissenschaftliche Arzt hat aber in dem Legumin der Erbsen ein Mittel zur Kräftigung von Blutarmen und Personen mit sehr schwacher Verdauung, was in seiner richtigen Form bisher noch gar keine Anwendung gefunden hat. Man kann diesen Eiweissstoff eben mit leichter Mühe in flüssiger Form erhalten, wie keinen anderen, mit Ausschluss des oft störenden Stärkemehles, indem man einfach die Erbsen mit schwach alkalischem Wasser aussiedet, event. wiederholt kocht und jedes Mal absitzen lässt. Benutzt man den schwach trüben Auszug nun zum Auskochen von Knochen und giebt Fleischextract hinzu, so erhält man nicht blos eine kräftige Fleischbrühe, sondern darin eine beliebige Menge gelöstes Eiweiss, also eine höchst nahrhafte und die leicht verdaulichste Speise, die überhaupt existirt. Durch Zusatz von Gerstenschleim, Haferschleim, Reis kann man dieselbe consistenter machen. Man kann wohl sagen, dass man hier flüssiges Fleisch mit sehr angenehmem Geschmacke besitzt, welches sich überall leicht darstellen lässt, und bei welchem die Materialien nicht wie das Fleisch leicht dem Verderben ausgesetzt sind. In Spitälern für arme u. reiche Patienten wäre dies ein neues Hülfsmittel für Kranke. Schade, dass die Küchen der grossen Spitäler nicht unter der Leitung wissenschaftlich gebildeter Frauen u. Männer stehen, welche die Intentionen der Physiologen auszuführen die Lust hätten, denn eine richtige Krankenkost wirkt oft mehr als die rationellste Medicin. Ein Cursus der rationellsten wissenschaftlichen Kochkunst u. Ernährungslehre würde für Frauen u. junge Mädchen für ihr u. ihrer Familie Wohlbefinden oft weit nützlicher sein als andere schöne Künste, worauf oft soviel unnütz verwendet wird auch bei Mangel jeden Talentes. (Klin. Wochenschr.; Pol. Notizbl. 32. 40.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 14. Chemisches 4. April 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Alfr. Ditte, Geschichtliche Notizen über die Lehre von der *Constitution der Materie.* (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 145.)

Himly, Neue Methode, die *Schmelzpunkte der Metalle,* sowie auch anderer, die Wärme schlecht leitender Stoffe mit Genauigkeit zu bestimmen. (Pogg. Ann. **160.** 102.)

H. Haga, Ueber die *Absorption der strahlenden Wärme durch Wasserdampf.* (Pogg. Ann. **160.** 31.)

H. Herwig, Ueber den *elektrischen Widerstand von Flüssigkeiten unter hohem Drucke.* (Pogg. Ann. **160.** 110.)

E. Dorn, Ueber die *Abhängigkeit des galvanischen Leitungswiderstandes von der Stromstärke* und die *Edlund'sche Theorie der Diaphragmaströme.* (Pogg. Ann. **160.** 56.)

J. Fröhlich, Bemerkungen zu Maxwell's *elektro-magnetischer Lichttheorie.* (Pogg. Ann. **160.** 97.)

A. Toepler und **A. Ettingshausen,** Messungen über *diamagnetelektrische Inductionsströme.* (Pogg. Ann. **160.** 1.)

W. Beetz, Ueber eine *Elektrolyse mit Wasserstoffentwickelung an beiden Polen.* Vf. erinnert mit Bezug auf die Mittheilung von Elsaesser (S. 145) daran, dass er bereits im J. 1866 Wasserstoffentwickelung an einer Magnesiumanode beobachtet habe (1866. 654). Der hierbei entstehende schwarze Ueberzug, mit welchem sich das Magnesium als Anode in verschiedenen Säuren und vielen Salzlösungen bedeckt, hat Vf. damals für ein Suboxyd des Magnesiums erklärt und er ist wohl die Ursache, weshalb die Menge des aufgelösten Magnesiums nicht immer der Gesammtmenge des entwickelten Wasserstoffes äquivalent ist. (Ber. Chem. Ges. **10.** 118.)

E. Lommel, Ueber die *Intensität des Fluorescenzlichtes.* (Pogg. Ann. **160.** 75.)

R. Ulbricht, Ueber *Glasgewichte.* Solche sind dem Vf. von einem Berliner Mechaniker statt Bergkrystallgewichte geliefert worden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 129.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, *Thermische Bildung des Ozons.* (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 162; C.-Bl. 1876. 450.)

3. Anorganische Chemie.

W. Bornemann, Ueber *Chlorjod.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 121.)

A. Etard, Ueber die *Darstellung alkalischer Nitrite.* Vf. stellt solche durch Reduction der betreffenden Nitrate mittels schwefligsauren Kalium oder Natrium dar. Gleiche Moleküle der vorher getrockneten Salze werden in einem Tiegel bei Rothglühhitze geschmolzen. Unter diesen Bedingungen oxydirt sich das Sulphit auf Kosten des Nitrates

nach der Gleichung $NO_3K + SO_3K_2 = SO_4K_2 + NO_2K$. Nach dem Erkalten lässt sich die Masse leicht pulverisiren und das reine Nitrit durch Alkohol ausziehen. Die alkalischen Nitrite sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es genügt daher eine geringe Menge des letzteren, um eine vollständige Trennung von dem gleichzeitig gebildeten Sulphat zu ermöglichen. Man kann auf diesem Wege rasch grosse Mengen reiner Salze darstellen, u. wenn man im Grossen arbeitet, so lässt sich die Trennung des Nitrites auch durch Wasser bewirken. (C. r. **84.** 234.)

F. Fairley, Untersuchungen über das *Wasserstoffsuperoxyd und andere Superoxyde* nebst Versuchen zur Bestimmung der Bildungswärme des Sauerstoffmoleküles: Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zu Metallen und Metalloxyden; Thermochemie des Sauerstoffmoleküles; Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zu Chlor, Brom, Jod, zu Sulphiden und zu Alkohol. Ausführliche Mittheilung, worüber eine kurze Notiz bereits 1876. 594 gegeben ist. (Journ. Chem. Soc. 1877. **2.** (**31.**) 1.)

Em. Reynolds, Ueber das *Atomgewicht und die spec. Wärme des Berylliums.* Das Atomgewicht ist 9,2, die spec. Wärme 0,642. (Philos. Mag. [5] **3.** 38.)

Martin, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zinn.* Hierdurch erhielt Vf. Producte, welche den Phosphoplatinverbindungen analog waren. Er setzt das Studium derselben fort. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 146.)

H. Debray, Ueber die *Darstellung des Iridiums.* Eine Platiniridiumlegirung mit 10 p. c. Iridium ist, wie bekannt, von der internationalen Metercommission zur Herstellung des Normalmeters angenommen worden. Die französische Section dieser Commission hat im Conservatoire des arts et métiers eine Masse von 250 Kgrm. dieser Legierung geschmolzen. Als Tiegel diente ein grosser Kalkstein, in welchen man eine Höhlung eingegraben hatte, die mehr als 25 Liter fasste. Das Ganze war mit einer starken Armatur umgeben. Zum Schmelzen dienten eine Reihe Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläse. Der kohlensaure Kalk verwandelte sich während des Schmelzens in Kalk und bekam eine Menge feiner Risse, ohne indess auseinander zu gehen. Auch lief kein Metall hindurch wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Kalksteines, indem die geschmolzene Masse allerdings etwas in die Risse eindrang, aber in kurzer Entfernung bereits erstarrte. Der hierdurch erhaltene Ingot liess sich ebenso leicht wie Eisen oder Stahl ausschmieden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 146.)

P. Muir, Ueber *Wismuthverbindungen.* (Journ. Chem. Soc. 1877. **2.** (**31.**) 24; C.-Bl. 1877. 19.)

4. Organische Chemie.

C. Vincent, Ueber die Producte, welche bei der *trocknen Destillation der Rübenmelassenschlämpe* entstehen. Behufs Fabrication von Pottasche wird die Schlämpe in Flammenöfen verkohlt und calcinirt, wobei sich reichliche Mengen brennbarer Gase entwickeln. Vf. hat diese Verkohlung in Retorten vorgenommen und die entweichenden Dämpfe condensirt. Er erhielt eine bernsteingelbe Flüssigkeit, welche theerige Tröpfchen suspendirt enthielt, die sich schliesslich am Boden des Gefässes abschieden. Die klare, stark alkalische Lösung zeigte am Aräometer von B. 5° und enthielt ausser anderen Producten kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium und Cyanammonium. 100 Kgrm. Schlämpe gaben ungefähr 25 Liter von diesem Rohproducte. Durch Behandlung mit überschüssiger Schwefels. entwichen Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und ein Theil der Cyanwasserstoffsäure, während der andere in Lösung blieb. Durch partielle Destillation der gesättigten Lösung erhielt man ein Product, welches freie Cyanwasserstoffsäure, Cyanmethyl u. Methylsulphür, verschiedene Kohlenwasserstoffe, besonders aber Methylalkohol enthielt. Dieses Gemenge wurde mit Eisenoxydhydrat und gelöschtem Kalke behandelt, um die Aether zu zersetzen und die Cyanverbindungen zu absorbiren. Darauf destillirte man es und erhielt ein von Ammoniak stark alkalisches Product. Dasselbe wurde mit Schwefelsäure in geringem Ueberschusse gesättigt und rectificirt und gab Methylalkohol in hinreichend reinem Zustande, um für verschiedene industrielle Zwecke Verwendung finden zu können. Durch weiter fortgesetzte Destillation des alkalischen, mit überschüssiger Schwefelsäure gesättigten Rohproductes erhielt man ein von verschiedenen organischen Säuren schwach saures Destillat, in dem Vf. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure u. Capronsäure nachweisen konnte. Wenn man die Concentration der durch Schwefelsäure gesättigten Flüssigkeit weit genug fortsetzte, so erhielt man beim Abkühlen eine krystallinische Masse von schwefelsaurem Ammoniak, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren im Zustande der Reinheit gewonnen wurde. Die Mutterlaugen hiervon konnten durch weiteres Eindampfen nicht mehr krystallisirt werden. Sie zeigten am Aräometer 36° B. u. enthielten 8—9 p. c. Stickstoff. (100 Kgrm. Melasse geben ca. 1,870 Kgrm. solcher unkrystallisirbaren Mutterlauge und 2 Kgrm. krystall. schwefels. Ammoniak.) Mit Kali, Natron, Kalk entwickelten die Mutterlaugen reichliche Mengen eines alkalischen gasförmigen Productes, welches mit blassgelber Flamme brannte und als ein Gemenge von Trimethylamin u. etwas Ammoniak erkannt wurde. Dieses Gasgemenge wurde in Chlorwasserstoffsäure bis zur

vollständigen Neutralisation derselben geleitet und die gesättigte Lösung so weit abgedampft, dass der Siedepunkt 145° betrug, worauf man beim Abkühlen eine Krystallisation von salzs. Trimethylamin erhielt, gemischt mit etwas Chlorammonium. Die Mutterlauge von dieser Krystallisation, auf's Neue concentrirt, gab neue Mengen von salzsaurem Trimethylamin, welches frei von Chlorammonium und zur Darstellung von reinem Trimethylamin geeignet war. Von letzterem hat Vf. das Chlorhydrat, das Chloroplatinat, das Quecksilberdoppelchlorid und das Nitrat u. das Sulphat dargestellt. — Das rohe flüssige Product, welches bei der Calcination der Schlämpe erhalten worden war, setzte, wie erwähnt, nach längerer Ruhe eine theerartige Flüssigkeit ab. Diese gab bei der Destillation zuerst eine wässerige Flüssigkeit, welche reich an kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium war, und dann ölige Producte, leichter als Wasser. Zuletzt blieben etwa 40 p. c. einer trocknen, nach dem Erkalten brüchigen Masse zurück. Das von dem ammoniakalischen Wasser getrennte Oel wurde mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, worin sich ein beträchtlicher Theil löste; die saure Flüssigkeit wurde mit kaustischem Kali behandelt und gab ein saures Oel, welches aus flüchtigen Alkaloiden bestand. Als man dasselbe über kaustischem Kali destillirte, begann es bei etwa 110° zu sieden und zuletzt stieg der Siedepunkt bis auf 260°. Der in Schwefelsäure unlösliche Theil des Oeles wurde mit kaustischem Natron behandelt und die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, wodurch man eine geringe Menge Carbolsäure erhielt. In dem Theile des genannten Oeles endlich, welcher sowohl in Säuren als auch in Alkalien unlöslich war, konnte man weder Benzol noch Toluol nachweisen. — Die während der Calcination der Schlämpe sich entwickelnden nicht condensirbaren Gase wurden ebenfalls untersucht und bestanden in 100 Thln. aus 46,18 Grm. Kohlensäure, 11,77 Kohlenoxyd, 33,92 Wasserstoff und 8,17 Grm. Sumpfgas. (C. r. **84.** 214.)

Berthelot, Untersuchungen über die *pyrogenen Kohlenwasserstoffe* und über die *Zusammensetzung des Leuchtgases.* (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 169; C.-Bl. 1876. 409.)

V. Meyer, J. Barbieri und **Fr. Forster,** Untersuchungen über *Umlagerungen.* III: Normales Butylamin, normaler Butylalkohol, Normalbuttersäure, secundärer Butylalkohol, Aethylmethylketon, Butylen etc. (Ber. Chem. Ges. **10.** 130.)

J. Puls, Ueber *Metallglyceride.* Vf. veröffentlicht eine Reihe von Versuchen, welche zum Zwecke haben, ähnliche Verbindungen, wie Schottlaender (1871. 40) in dem Diglycerinnatriummanganit $(C_3H_5)_2Na_2MnO_6$ und dem Triglycerinstrontiummanganit $(C_3H_5)_3SrMnH_3O_9$ beschrieben hat, darzustellen. Er liess eine Mischung von reinem Glycerin und chlorfreier Kalilauge von bestimmtem Gehalte auf verschiedene Metalloxyde einwirken und erhielt dadurch in den meisten Fällen Lösungen, welche Glycerin, Kali und das betreffende Metalloxyd enthielten. Die Kaliumeisenglyceridlösung zeichnete sich dadurch aus, dass sie nach einer gewissen Zeit ohne äussere Veranlassung coagulirte. Aehnlich verhielt sich die entsprechende Uranverbindung. Es wurden bei allen diesen Versuchen die relativen Mengen Metalloxyd bestimmt, welche von einer verschieden verbundenen Glycerinkalilösung aufgenommen werden konnten, und dabei zeigte sich meist, dass mit der Concentration derselben bezüglich des Glycerins auch ihr Lösungsvermögen zunahm. Hierüber sind für mehrere Fälle Tabellen gegeben. Folgende Verbindungen werden beschrieben: Kaliumeisen-, Kaliumkupfer-, Kaliumuran- und Kaliumwismuthglycerid. Ferner wurde auch das Lösungsvermögen des Glycerids für Baryt, Strontian und Kalk bestimmt, und endlich beschreibt Vf. Versuche, welche zur Darstellung eines Mononatriumglycerinates führten, das schon von Letts (1872. 260) dargestellt wurde, doch ist Vf, wie er bemerkt, unabhängig von Letts zu diesen Versuchen geführt worden. (J. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 83.)

C. Kimich, Zur Kenntniss der *Methazonsäure.* Diese entsteht, wie Friese (1876. 340) und Lecco (1876. 548) gezeigt haben, durch Einwirkung von alkoholischem Natron auf Nitromethan. Vf. ist mit einer genaueren Untersuchung derselben beschäftigt. Ihr Natriumsalz mit salpeters. Diazobenzol behandelt giebt das Natriumsalz der *Azophenylmethazonsäure.* In ähnlicher Weise wurde *Azoparatolylmethazonsäure* gewonnen. — Mit Natriumamalgam wird die Methazonsäure anscheinend regelmässig reducirt. Anfangs konnte Hydroxylamin nachgewiesen werden, später trat Ammoniakgeruch auf. Die Constitution der Säure konnte hierdurch noch nicht aufgeklärt werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 140.)

F. Herrmann, Ueber das *Einwirkungsproduct der Alkalimetalle auf den Bernsteinsäureäthylester.* Der hierbei entstehende schon früher (1875. 662) erwähnte Succinylobernsteinsäurediäthylester hat die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-CH-COOC_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CO-CH-COOC_2H_5 \end{array}$$

Diese ist durch das Verhalten des Körpers in alkalischer Lösung bei Abschluss und bei Zutritt der Luft festgestellt worden. Im ersteren Falle entsteht *Succinylobernsteinsäuremonäthylester* und unter Abspaltung von Kohlensäure *Succinylopropionsäureäthylester*, sowie noch ein anderer Körper, dessen Natur noch nicht völlig aufgeklärt ist. Im letzteren Falle entsteht eine Säure von der Zusammensetzung $C_6O_2H_4(COOH)_2$, welche Vf. *Hydrochinondicarbonsäure* nennt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 107.)

H. Klinger, Ueber die *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenyl- und Paratoluyloxamethan.* Diese Arbeit, welche schon früher (1875. 260) citirt wurde, hat zu folgenden allgemeinen Ergebnissen geführt: 1. PCl_5 wirkt auf Amide nach jener alten Gerhardt'schen Ansicht, welcher bis jetzt eine experimentelle Bestätigung fehlte: $-CONHR + PCl_5 = -CCl_2NHR + POCl_3$. Diese Bestätigung hat auch Wallach gebracht, indem er das Amidchlorid des Oxamethans darstellte. Das Amidchlorid spaltet bei gelindem Erwärmen oder durch den Einfluss von gasförmigem Ammoniak 1 Mol. HCl ab und geht in ein Imidchlorid über. 3. Gegen Wasser (demzufolge auch gegen wässerige Alkalien) und gegen Anilin verhalten sich Amid- und Imidchlorid qualitativ vollkommen gleich. 4. Der Eintritt der Phenylgruppe in den Amidrest des Oxamethans hindert die Entstehung von basischen Körpern. 5. Die Wirkung des Phenylrestes wird nicht aufgehoben, wenn ein Wasserstoffatom in ihm durch das Radical (HC_3) ersetzt wird. Die Gruppen CH_3 und NH befanden sich bei Vf.'s Versuchen in der Parastellung. Nach Versuchen von Hobrecker (1872. 803), Huebner und Retschy 1873. 569 und 692, Huebner und Stoever 1874. 327, Stoever 1874. 756, Ebell 1874. 757; 1875. 470, Huebner und Rudolph 1875. 407, Bell 1874. 342 und Ladenburg 1875. 516 darf man hoffen, bei der Einwirkung von PCl_5 auf *Ortho*toluyloxaminsäureäther Basen zu erhalten. (Ann. Chem. **184.** 261.)

Ad. Baeyer und **Hessert,** Ueber den *Aldehyd der Phtalsäure.* Darstellung desselben aus Phtalsäurechlorid in Schwefelkohlenstoff gelöst und Jodwasserstoff bei Gegenwart von Phosphor. Er oxydirt sich leicht durch übermangans. Kali zu Phtalsäure und wird durch Kochen mit Kalilauge in eine neue Säure übergeführt. Mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhitzt geht er in ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen über, welches zwischen 112—120° siedet und eine Zusammensetzung zeigt, die in der Mitte zwischen der des Toluols und des Xylols liegt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 123.)

C. Häussermann, Ueber die *Darstellung von Phtalsäure* für das Laboratorium. Die von P. und E. Depouilly (1865, 822) angegebene Methode der Darstellung von Phtalsäure aus Naphtalin durch Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Zersetzung des gechlorten Productes mit Salpetersäure eignet sich zwar in Folge des hohen Preises des genannten Salzes nicht für die technische Gewinnung dieser Säure, sie erlaubt jedoch die Darstellung kleiner Mengen dieses Körpers für den Laboratoriumsbedarf auf verhältnissmässig einfache Weise, wenn man folgende Abänderung des ursprünglichen Verfahrens befolgt. Man trägt eine Mischung von 1 Thl. Naphtalin mit etwa 2 Thln. Kaliumchlorat in die 5fache Menge gewöhnlicher Salzsäure nach und nach in kleinen Mengen ein und wäscht das erhaltene Gemenge von Chloradditions- und Substitutionsproducten des Naphtalins mit lauem Wasser, am besten durch Decantiren, vollkommen aus. Hierauf trocknet man die Masse bei ganz gelinder Wärme, um ein Zusammenschmelzen derselben zu vermeiden, und entzieht dann der lufttrocknen Substanz die eingeschlossenen flüssigen Chlorüre durch mehrstündiges Digeriren mit sogen. Petroleumbenzin in der Kälte. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit demselben Lösungsmittel trocknet man abermals bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur. Die nun dem grössten Theile nach aus Naphtalintetrachlorid bestehende Masse wird mit der 5- bis 6fachen Menge Salpetersäure von höchstens 1,350 spec. Gew. im Sandbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist, wozu mehrere Stunden erforderlich sind. Nach dem Verjagen der überschüssigen Salpetersäure wird erkalten gelassen, worauf die Phtalsäure auskrystallisirt. Die von der Mutterlauge getrennte Säure wird dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Nimmt man zur Zersetzung des Chlorids stärkere Salpetersäure als 1,350, so geht zwar die Reaction rascher von Statten, aber es bilden sich dann leicht bemerkbare Mengen von Nitrophtalsäure, die nicht auf einfache Weise von der Phtalsäure getrennt werden kann.

Will man die Phtalsäure in Anhydrid überführen, so ist es nur nöthig, sie zu schmelzen und die Temperatur so lange auf 180° zu halten, als noch Wasser entweicht, wobei sich übrigens immer etwas Anhydrid verflüchtigt. Der Rückstand besteht dann, wenn die Temperatur nicht höher gesteigert wurde, aus Phtalsäureanhydrid in einem für die Darstellung von Fluorescein etc. hinlänglich reinen Zustande. Man erhält nach dieser Methode aus 100 Thln. Naphtalin etwa 30 Thle. Anhydrid. Zur völligen Reindarstellung muss man das Anhydrid sublimiren und die Säure selbst durch Kochen desselben mit Wasser, wie schon Marignac vorgeschlagen, darstellen.

Für die technische Gewinnung von Phtalsäure behandelt man Naphtalin nach der Methode von Laurent und von Faust und Saame mit Chlor, zweckmässig unter Zusatz geringer Mengen eines Lösungsmittels, um Verstopfungen der Gasleitungröhren vorzubeugen, und presst das Reactionsproduct in hydraulischen Pressen stark aus. Das bei der Zersetzung mit Salpetersäure auftretende Dichlordinitromethan kann man leicht von der mit überdestillirenden Säure trennen. Die Sublimation des Anhydrids nimmt man im Grossen unter Zuhilfenahme eines Luft-, besser Kohlensäurestromes vor. Die sonst bekannten Bildungsweisen, sowie auch die von Vohl 1867 vorgeschlagene Methode eignen sich nicht für Darstellung der Phtalsäure. (Pol. J. **223.** 310.)

Ad. Baeyer und **W. Königs**, Ueber *Amidophtalsäure*. Nitrophtalsäureäther geht durch Behandlung mit Salzsäure und Zinkstaub leicht in Amidophtalsäureäther $C_6H_3 \cdot NH_2)(CO.CO_2H_5)_2$ über, welcher aus Alkohol in grossen farblosen monoklinen Prismen krystallisirt. Seine saure Lösung mit salpetrigs. Kali erwärmt giebt ein Oel, welches nicht krystallisirt und auch nicht ohne Zersetzung destillirbar ist. Durch Kochen mit Kalilauge wird es verseift und giebt eine Säure, welche sehr leicht löslich ist und zu einem Firniss eintrocknet, wahrscheinlich *Oxyphtalsäure*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 124.)

R. Dyckerhoff, Beiträge zur Kenntniss des *gechlorten Acetophenons*. Mit Sulphocyankalium giebt es den Sulphocyansäureäther von der Formel $C_6H_5.COCH_2S.CN$ (Schmelzp. 72 bis 73°). Dieser wird (wahrscheinlich) durch nascirenden Wasserstoff zum Mercaptan $C_6H_5.COCH_2SH$ reducirt, dessen Isolirung jedoch nicht gelungen ist. Ausserdem wurde bei der Reduction noch ein anderer, in allen Lösungsmitteln schwer löslicher Körper erhalten, welcher aus feinen rosettenförmig gruppirten Nadeln bestand, bei 203—204° schmolz und dieselbe Zusammensetzung wie der bei 72—73° schmelzende Aether hatte. Letzterer wird durch verdünnte Salpetersäure schnell oxydirt. Sehr glatt verlief die Reaction des Acetophenons mit PCl_5. Aus den bisher ausgeführten Analysen schliesst Vf., dass dieselbe nach folgenden zwei Gleichungen verläuft:

1. $C_6H_5COCH_2Cl + PCl_5 = C_6H_5CCl_2.CH_2Cl + POCl_3$. 2. $C_6H_5CCl_2.CH_2Cl = C_6H_5CCl = CHCl + HCl$.

Zunächst wäre demnach ein Trichloräthylbenzol und aus diesem schon theilweise während der Reaction ein α-β-Dichlorstyrol entstanden, welches als Monosubstitutionsproduct des α- oder β-Chlorstyrols ($C_6H_5CH = CHCl$ oder $C_6H_5CCl = CH_2$) aufgefasst werden kann. Es war weiter zu vermuthen, dass mit diesem neuen Chlorid durch ein salzsäureentziehendes Mittel noch einmal HCl abgespalten wird und die bisher gemachten Versuche haben diese Voraussicht bestätigt. Wird die bei 225—230° siedende Flüssigkeit mit alkoholischem KOH behandelt, so scheidet sich KCl aus und mit Wasserdämpfen lässt sich als Reactionsproduct ein angenehm riechendes, in Wasser unlösliches Oel gewinnen, das mit Aether ausgeschüttelt und dann rectificirt nicht ganz constant siedet und dessen Analysen auch zeigten, dass das gebildete Product noch kein einheitliches sei. Das Reactionsproduct enthielt noch Chlor, aber für den zu erwartenden Körper $C_6H_5C \equiv CCl$ beträchtlich zu wenig, so dass gleichzeitig beim Kochen mit alkoholischem KOH ein Theil der Substanz in noch aufzuklärender Weise eine vollständige Entchlorung erlitten zu haben scheint. (Ber. Chem. Ges. **10**. 119.)

Aug. Bernthsen, Neue *Darstellungsmethode der Amidine einbasischer organischer Säuren*. (Ann. Chem. **184**. 321; C.-Bl. 1876. 406.)

Aug. Bernthsen, Zur Kenntniss der *Thiamide einbasischer organischer Säuren*: Phenylacetothiamid (Thio-α-Toluylamid) $C_6H_5-CH_2-CN,H_2S$ und Umwandlungen desselben; Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff; Reduction von Benzylcyanid durch nascirenden Wasserstoff; Phenyläthylamin $C_6H_5-CH_2-CH_2.NH_2$; Aethylphenäthylamin $NH(-C_2H_5)(C_8H_4.C_6H_5)$; Einw. von Jod auf das Phenylacetothiamid, Verhalten desselben und anderer Thiamide gegen Ammoniak und Aminbasen; Constitution der Thiamide. Anhang: Zur Kenntniss des Phenylacetamids $C_6H_5-CH_2-CO.NH_2$. — Ueber mehrere in dieser Untersuchung enthaltene Thatsachen hat Vf. bereits früher in einer vorläufigen Mittheilung (1875. 469) berichtet. Vgl. auch die spätere Mittheilung S. 149. (Ann. Chem. **184**. 200.)

P. Miquel, Ueber den *Phenylacetylsulphoharnstoff*. Vf. macht darauf aufmerksam, dass der Sulphoharnstoff, welchen R. Schiff durch Einwirkung von Acetonitrit auf eine Verbindung von Phenylsulphocarbimid und Aldehydammoniak erhalten hat (Ber. Chem. Ges. **9**. 570) bereits von ihm (Vf.) beschrieben war (Bull. Soc. Chim. Par. März 1876) als Schiff seine Mittheilung brachte. Er erhielt ihn durch Einwirkung von Anilin auf Acetylsulphocyanür; vgl. C.-Bl. 1876. 371. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 146.)

H. Wald, Ueber *Azoverbindungen des Diphenyls*. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Paradinitrodiphenyl wurde *Paradinitroazoxydiphenyl* $C_{24}H_{16}N_4O_5$ erhalten, welches durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure sowie durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium in Benzidin übergeht. Isodinitrodiphenyl gab mit Natriumamalgam *Isodinitroazodiphenyl* $C_{24}H_{16}N_4O_4$. (Ber. Chem. Ges. **10**. 137.)

S. M. Jörgensen, Ueber den sog. *Herapathit u. ähnliche Acidperjodide*. Forts. von S. 135.

IV. *Perjodidseleniate*:

Selensäureherapathit $4C_{20}H_{24}N_2O_2,3H_2SeO_4,2HJ,J_4$,
1. Chinidinperjodidseleniat $2C_{20}H_{24}N_2O_2,H_2SeO_4,2HJ,J_4$,
2. „ „ $4C_{20}H_{24}N_2O_2,4H_2SeO_4,3HJ,J_{10}$,
Cinchoninperjodidseleniat $2C_{20}H_{24}N_2O,H_2SeO_4,2HJ,J_6$,
1. Cinchonidinperjodidseleniat $12C_{20}H_{24}N_2O,9H_2SeO_4,8HJ,J_{24},8H_2O$.
2. „ „ $2C_{20}H_{24}N_2O,SeH_2O_4,HJ,J_4,H_2O$.

V. *Acidperjodide anderer Säuren:*

Cinchonidinperjodidphosphat $2C_{20}H_{24}N_2O,2PH_3O_4,HJ,J_4$,
„ „ arseniat $2C_{20}H_{24}N_2O,2AsH_3O_4.HJ,J_4$,
Cinchoninperjodidoxalat $4C_{20}H_{24}N_2O,2C_2H_2O_4.4HJ,J_{10}$,
Cinchonidin „ $2C_{20}H_{24}N_2O,C_2H_2O_4,2HJ,J_4$,
„ „ tartrat $2C_{20}H_{24}N_2O,C_4H_6O_6,HJ,J_2$,
1. Chininperjodidchlorhydrat $3C_{20}H_{24}N_2O_2,5HCl,4HJ,J_{10}$,
2. „ „ . $4C_{20}H_{24}N_2O_2,3HCl,5HJ,J_4$,
Cinchoninperjodidchlorhydrat $2C_{20}H_{24}N_2O,HCl,3HJ,J_4$.

(Journ. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 65.)

Ad. Baeyer und **P. Friedländer,** Ueber *Diphenylenglykolsäure.* Durch Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Natronlauge und Versetzen des Productes mit Säure erhält man eine krystallinische Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_3$, welche aus dem Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser entstanden ist. Sie giebt mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure behandelt Kohlensäure und Diphenylenketon. Vf. betrachtet sie daher als Diphenylenglykolsäure, welche aus dem Phenanthrenchinon auf dieselbe Weise entsteht, wie die Benzilsäure aus dem Benzil. (Ber. Chem. Ges. **10.** 125.)

G. Schultz, Ueber die *Zersetzung des Terpentinöls durch starke Hitze.* 1. Abhandl. Hierbei entsteht ein Gemenge verschieden hoch siedender Producte, in welchem Vf. bis jetzt folgende Körper nachgewiesen hat: Benzol, Toluol, Xylol (wesentlich 1,3), Naphtalin, Phenanthren, Anthracen und Methylanthracen. Diese Körper machen sämmtlich auch einen wesentlichen Bestandtheil des Steinkohlentheers aus. Theilweise sind sie auch schon im Holztheer nachgewiesen. Es knüpft sich daran die Erwartung, die anderen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers (resp. des Holztheers): die Cumole, Naphtalin, Dihydrür, Diphenyl, Acenaphten, Fluoren, Chrysen, Pyren, Reten etc. in dem Terpentinöltheer nachzuweisen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 113.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

L. Pasteur und **Joubert,** Ueber die *Bakterienkeime in der Atmosphäre und in den Wässern.* Der Streit, welcher sich schon seit längerer Zeit zwischen Bastian und Pasteur hinzieht, hat letzteren veranlasst, in Gemeinschaft mit Joubert eine grössere Untersuchung zu unternehmen, von der er vorläufig die Resultate mittheilt. 1. Die Bakterienkeime sind in gewissen Wässern, z. B. in dem Wasser der Seine, so zahlreich, dass ein Tropfen dieses Wassers, oberhalb oder (in noch höherem Grade) unterhalb Paris geschöpft, stets fruchtbar ist und zur Entwicklung mehrerer Species von Bakterien Veranlassung giebt, unter denen sich solche finden, deren Keime in feuchtem Zustande und in einem nicht sauren Mittel einer Temperatur von mehr wie 100°, im trocknen Zustande selbst einer mehrere Minuten langen Erhitzung auf 130° widerstehen. Diese Keime sind identisch mit denen, welche Pasteur bereits im Jahre 1862 aus dem atmosph. Staube gewonnen hat. 2. Die destillirten Wässer unserer Laboratorien enthalten immer Keime, obgleich in geringerer Anzahl als die gewöhnlichen Wässer. 3. Die destillirten Wässer in Gefässen, welche absolut von fremden Keimen gereinigt sind, können als rein, d. h. als frei von Keimen niederer Organismen betrachtet werden. 4. Die Wässer aus Quellen, welche im Innern der Erde entspringen, enthalten, so lange sie noch nicht mit dem atmosphärischen Staube oder mit der Erdoberfläche in Berührung gekommen sind, keine Bakterienkeime. 5. Die genannten Keime sind von einem so ausserordentlich geringen Durchmesser, dass sie durch alle Filter gehen und das Wasser in keiner Weise trüben. — Die Vff. werden bald eine einfache Methode veröffentlichen, welche gestattet, die Keime zu beobachten, nach Bedarf selbst zu zählen und ihre Entwicklung zu verfolgen. (C. r. **84.** 206.)

M. Laptschinsky, Ein Beitrag zur *Chemie des Linsengewebes.* Vf. fand für die Linse des Rinderauges im Mittel von vier Analysen folgende Zusammensetzung: Eiweiss 34,93 p. c., Lecithin 0,23, Cholesterin 0,22, Fette 0,29, lösliche Salze 0,53, unlösliche Salze 0,29. Eine Analyse von Rinder- und Hammelaugenlinsen, von Hoppe-Seyler ausgeführt, die Vf. mittheilt, ergiebt sehr naheliegende Werthe. Der Gehalt der Linse an Eiweiss ist danach grösser, als der irgend eines anderen Organes. Durch Zerreiben der Krystalllinse, Extrahiren mit Wasser und Durchleiten von CO_2 erhält man einen Niederschlag von Globulin, der sich abfiltriren lässt. Die von dem Globulin abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Essigsäure keinen Niederschlag, enthält also kein Alkalialbuminat. Sie coagulirt beim Erhitzen, enthält also lösliches Eiweiss, das mit Serumalbumin übereinzustimmen scheint. Der Cholesteringehalt ist sehr schwankend. In den bernsteingelb gefärbten Linsen von älteren Individuen fand sich mehr Fett, wie in den anderen, sehr wenig Cholesterin. (Pflüger's Arch. **13.** 631; Med. C.-Bl. **15.** 110.)

G. Weiss, Beiträge zur Lehre von der *Pankreasverdauung.* Vf. fand bei einer in E. Salkowski's Laboratorium ausgeführten Nachuntersuchung der Angaben von Heidenhain

unter 16 Fällen (Hunde) nur vier Mal unzweifelhaft Zymogen, während in den anderen 12 Fällen das erste Extract nicht weniger wirksam erschien, wie das zweite. Sehr häufig (sechs Mal) war die Drüse unwirksam. (Die Erklärung für diesen abweichenden Befund ist, wie E. Salkowski bemerkt, wohl in den inzwischen veröffentlichten Untersuchungen von Podolinski zu finden, nach welchen der Uebergang von Zymogen in Ferment sehr schnell an der Luft unter Sauerstoffaufnahme erfolgt und besondere Cautelen nöthig sind, um den Uebergang völlig zu verhindern; namentlich erscheint es nothwendig, die Zerkleinerung selbst schon unter Glycerin vorzunehmen, was in den vorliegenden Versuchen nicht immer geschehen ist. Das Pankreas menschlicher Leichen erwies sich bisher stets unwirksam. Bei Fütterungsversuchen mit Leim und Fibrin an einem Hund zeigten sich im Harne nach Leimfütterung nur minimale Mengen Indican, entsprechend den Angaben Nencki's, nach welchen sich aus Leim bei der Pankreasverdauung nur Spuren an Indol bilden, dagegen ziemlich reichlich nach Fütterung mit Fibrin. Das Auftreten von Indican beim Hunger spricht dafür, dass Indol nicht allein im Darm gebildet wird, sondern auch in den Geweben. (Virchow's Arch. **68.** 413; Med. C.-Bl. **15.** 126.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

W. N. Hartley, Ueber *Flüssigkeiten in Höhlungen von Mineralien.* Vf. hat eine grosse Anzahl schöner Topase aus dem Brit. Museum untersucht und gefunden, dass die darin enthaltene Flüssigkeit Wasser ist. Nimmt man an, dass der Topas durch die Einwirkung alkalischer Fluoride auf Kaolin entstanden ist, so erklärt sich das Nichtvorkommen von Kohlensäure in den gänzlich mit Flüssigkeit gefüllten Höhlungen sehr leicht. Dies ergiebt sich auch daraus, dass in einem und demselben Stück Topas Höhlungen nebeneinander sich vorfinden, von denen eine nahezu ganz mit flüssiger Kohlensäure gefüllt ist, die andere aber zu einem Drittel mit Wasser, ein zweites Drittel mit flüssiger Kohlensäure und der Rest mit gasförmiger Kohlensäure. Der Raum, den die letztere einnimmt, entstand durch die Condensation des Dampfes zu Wasser. Auch muss angenommen werden, dass die kritische Temperatur des Wassers nicht erreicht wurde, sonst wäre der Inhalt der anliegenden Höhlungen ein gleichförmiger. — Vf. hat ferner eine grössere Zahl von Granit- und Porphyrsectionen untersucht und fast in allen Wasser in Höhlungen gefunden. Eine sonderbare Erscheinung bot sich beim Erhitzen solcher Mineralien dar, in deren Höhlungen Wasser und irgend eine Gasblase existirte; die Blase sank in der Flüssigkeit. Vf. meint, dies rühre daher, dass das Gas der Blase stark comprimirt ist, und beim Verflüchtigen des Wassers noch dichter wird und so sinkt. Die Höhlungen sind meistens symmetrisch um die Krystallaxe herum gelagert, und in einigen Fällen sind die Höhlungen den sie umgebenden Krystallen ähnlich. (Chem. N. **34.** 281; Ber. Chem. Ges. **10.** 297.)

M. M. P. Muir, Ueber ein *Manganerz* aus Neu-Süd-Wales und *gediegenes Silber* aus Neu-Seeland. Das Manganerz bestand aus 78,72 p. c. Mangansuperoxyd, 366 Manganoxydul, 6,50 Eisenoxyd und Thonerde, 5,80 Kieselsäure und 4,75 Wasser. Ausserdem wurden Spuren von Zink und Natrium gefunden. — Das gediegene Silber enthielt 97,05 p. c. Silber, 1,93 Kieselsäure und Gangart, 0,28 Quecksilber und Spuren von Eisen, Kupfer und Wismuth. (Chem. N. **35.** 6.)

A. Hilger, Die *Braunkohlen* des Bauersberges bei Bischofsheim vor der Rhön. (Ann. Chem. **185.** 211.)

7. Analytische Chemie.

Houzeau, *Untersuchung der stickstoffhaltigen Düngemittel.* (Journ. Pharm. Chim. [4] **25.** 91.)

Berthelot, Ueber die *Analyse pyrogener Gase.* (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 187; C.-Bl. 1877. 116.)

S. Kern, *Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl durch molybdänsaures Ammoniak.* Lösung des Metalls in Salpetersäure oder Königswasser, Fällung mit Molybdänlösung, Auflösung des Niederschlags in Ammoniak und Fällung der Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat etc. (Chem. N. **35.** 1.)

E. Ulbricht, Bemerkungen über *Weinanalyse* und *Zuckerbestimmung.* (Ber. Chem. Ges **10.** 128.)

Ueber die Zusammensetzung der Geweihe und des Krebspanzers,

von

Dr. H. Weiske, Versuchs-Station Proskau.

Unter den verschiedenen Bestandtheilen des thierischen Körpers gehören die Knochen wohl zu denjenigen, welche sehr häufig und vielfältig Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen sind; dagegen liegen über die Zusammensetzung der ebenfalls zu den Knochen zu rechnenden Geweihe nur wenige ältere Analysen vor, so dass eine etwas eingehendere Untersuchung über die Zusammensetzung derselben nicht ohne Interesse sein dürfte.

Von den bereits vorhandenen Analysen über Geweihe sind besonders die von Fremy und von v. Bibra zu erwähnen. Fremy (Ann. de Chim. et de Phys. [3] **43.** 47) untersuchte das Geweih des Rennthieres und Rothhirsches und gelangte hierbei zu folgenden Resultaten:

Rennthier,	ausgewachsenes Geweih:	67,5 p. c. Asche,
„	junges „	47,2
Rothhirsch,	ausgewachsenes „	61,9
„	„ „	62,6
„	junges „	46,1

Für das ausgewachsene Hirschgeweih giebt Fremy folgende Zusammensetzungen:

58,1 bis 58,8 p. c. phosphorsaures Calcium,
Spuren von phosphorsaurem Magnesium,
3,8 p. c. kohlensaures Calcium.

Ferner untersuchte v. Bibra (Untersuchungen der Knochen und Zähne der Menschen und Wirbelthiere 131) das frisch aufgesetzte, noch mit dem sogen. Baste bedeckte Geweihe eines 3—4 jährigen Hirsches und fand dasselbe folgendermassen zusammengesetzt:

Phosphors. Calcium mit Fluorcalcium	37,59 p. c.
Kohlensaures Calcium	1,22
Phosphorsaures Magnesium	1,37
Lösliche Salze	1,24
Knorpelsubstanz	57,82
Fett	0,76
	100,00 p. c.

Demnach:

Organische Substanz	58,58 p. c.
Mineralbestandtheile	41,42
	100,00 p. c.

Die durch Wasser ausziehbaren Salze bestanden nach von Bibra's Angabe grösstentheils aus Chlornatrium. Fluor war vorhanden, doch schien es in noch geringerer Menge da zu sein, als es gewöhnlich in frischen Knochen gefunden wird.

Ausserdem verdanken wir noch N. Lieberkühn (Ueber Ossification des hyalinen Knorpels. Reichert und du Bois-Reymond's Archiv 1862. Hft. 6. 48) Untersuch. über die organische Substanz der Geweihe. Derselbe schnitt die Lage des noch nicht mit Knochenerden imprägnirten hyalinen Knorpels von einem im Wachsthume begriffenen Hirschgeweihe in feine Stücke, extrahirte diese vollständig mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und kochte alsdann diese Stücke längere Zeit mit

Wasser. Bei der Prüfung der durch Kochen entstandenen Leimlösung mit den entsprechenden Reagentien zeigte sich, dass dieselbe aus einem Gemenge von Glutin u. Chondrin bestand.

Dagegen fand LIEBERKÜHN bei gleicher Behandlung der organischen Substanz eines vollkommen ausgewachsenen und verknöcherten Hirschgeweihes nur Glutin vor und zeigt somit, dass an Stelle des chondrigenen Gewebes während der Verknöcherung ein collagenes getreten war.

Um weitere Beiträge zur Kenntniss über die Zusammensetzung der Geweihe zu liefern, wurden von mir nachstehende Untersuchungen ausgeführt.

Als Untersuchungsmaterial diente das Geweih vom Roth- und Damhirsche, sowie dasjenige vom Rehbocke. Während das letztere eine fast durchweg homogene compacte Masse bildet, zeigt sich bekanntlich bei dem Geweihe des Roth- u. Damhirsches insofern ein wesentlicher Unterschied, als dasselbe innen vollkommen porös ist u. aus spongiöser Substanz besteht, welche eine je nach verschiedenen Umständen verschieden starke Schicht compacter Masse umgiebt. Legt man ein Stück von einem Roth- oder Damhirschgeweihe in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so färbt sich letzteres nach einiger Zeit intensiv roth, während beim Rehgeweihe unter denselben Verhältnissen keine bemerkbare Veränderung vor sich geht. Dampft man die rothe Lösung im Wasserbade zur Trockne ein, so entwickelt sich Leimgeruch u. die rothe Färbung geht in Braun über. Der trockne Rückstand, mit etwas Kochsalz und Essigsäure behandelt, zeigt unter dem Mikroskope zahlreiche Häminkrystalle.

Die Analyse dieses trocknen Wasserextractes vom Rothhirsche ergab folgende Zusammensetzung:

Organ. Substanz	79,90 p. c.
Asche	20,10
	100,00 p. c.

Die Asche bestand aus:

Kali	5,80 p. c.	Magnesia	2,18 p. c.	Kohlens.	27,40
Natron	16,24	Eisenoxyd	2,25	Schwefels.	3,37
Kalk	27,77	Phosphors.	7,78	Chlor	8,33

Zu den spec. Gewichtsbestimmungen der Geweihe konnten in Folge dieses Gehaltes an in Wasser löslichen Substanzen ganz besonders beim Roth- und Damhirschgeweihe nur kleinere Stücke desselben verwendet werden, welche, um constante Zahlen zu erzielen, vorher so lange in Wasser gelegt wurden, bis alle darin löslichen Substanzen entfernt waren. Die Ergebnisse der verschiedenen Bestimmungen des spec. Gewichtes beim Rothhirsch-, Damhirsch- und Rehgeweihe waren folgende:

Rothhirschgeweih,	Stück aus der Mitte	1,8055
	Stück vom oberen Theile	1,8134
Damhirschgeweih,	Stück aus der Mitte	1,7510
	Stück aus der Schaufel	1,7301
Rehgeweih,	Stück vom unteren Theile	1,8533
	Stück aus der Mitte	1,8600
	Unteres, nach vorn gerichtetes Ende, 1 Cmtr. lang	1,9211
	Oberes, nach hinten gerichtetes Ende, 1 Cmtr. lang	1,9442
	Oberstes, in der Mitte befindl. Ende, 1 Cmtr. lang	1,9168

Wurde das oben angegebene Verfahren nicht eingeschlagen, sondern die zu untersuchenden Geweihstücke, um das Austreten der in Wasser löslichen Bestand-

theile zu vermeiden, an ihren Schnittflächen mit einer dünnen Collodiumschicht überzogen und hierbei gleichzeitig die in der spongiösen Substanz enthaltene Luft mit eingeschlossen, so ergaben die Volum-Gewichtsbestimmungen, insbesondere beim Hirschgeweihe, je nach verschiedenen Umständen sehr schwankende und niedrige, bisweilen sogar noch unter 1,000 liegende Zahlen, während diejenigen des Rehgeweihes constanter waren und von den oben angeführten spec. Gewichten weniger abwichen, z. B.

Rothhirschgeweih, Stück aus der Mitte	1,0610
Damhirschgeweih, „ „	1,3387
Rehgeweih, ganze Stange mit 3 Enden	1,6043
„ Spiesse	1,8832

Ein Werth soll diesen Zahlen nur insofern beigemessen werden, als sie recht deutlich zeigen, dass im Rehgeweihe die geringste, im Hirschgeweihe dagegen die grösste Menge spongiöser Substanz enthalten ist.

Zur quantitativen Bestimmung des Aether- und Wasserextractes, sowie der organischen Substanz, der Asche und der einzelnen Mineralbestandtheile wurden eine ganze Stange mit 3 Enden vom Rothhirsche (Gewicht 148,3 Grm.) und eine ebensolche vom Rehbocke (Gewicht 45,4 Grm.) unter möglichster Vermeidung von Verlusten zunächst in dünne Scheiben zersägt und hierauf fein pulverisirt. Von dem gleichmässig gemengten Hirsch- resp. Rehgeweihpulver wurden ca. 3 Grm. zunächst mit Aether, alsdann mit Wasser erschöpfend extrahirt, die filtrirten Extracte zur Trockne verdampft und hierbei als Mittel zweier Bestimmungen folgende Resultate erhalten:

	Hirschgeweih	Rehgeweih
Aetherextract	0,26 p. c.	0,19 p. c.
Wasserextract	5,76	4,55

Zur Feststellung des Gehaltes an Mineralbestandtheilen wurden ferner ca. 3 Grm. der mit Aether und Wasser extrahirten und bei 140° C. getrockneten Substanz im Platintiegel verascht und in der gewogenen Asche der Gehalt an Kohlensäure, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure nach den hierbei üblichen Methoden bestimmt. Da sich ausserdem zeigte, dass diese Geweihasche, ebenso wie die Knochenasche, nicht mehr die gesammte Menge der ursprünglich vorhandenen Kohlensäure enthielt, so war es nöthig, auch von der Geweihsubstanz selbst Kohlensäurebestimmungen auszuführen und das Plus, welches in derselben gegenüber dem Kohlensäuregehalte der Aschen gefunden wurde, letzterem hinzu zu addiren. (Sämmtliche Kohlensäurebestimmungen sind von den Assistenten Dr. M. Schrodt und R. Schulz durch directe Wägung der mit $\acute{H}Cl$ ausgetriebenen $\overline{C}O_2$ im Liebig'schen Kaliapparate ausgeführt.)

Die bei diesen Untersuchungen erzielten Resultate, welche durchweg das Mittel aus zwei Analysen sind, finden sich nachstehend zusammengestellt:

	Hirschgeweih	Rehgeweih
Organische Substanz	36,32 p. c.	36,78 p. c.
Asche	63,68	63,22

In der Asche waren enthalten:

	Hirschgeweih	Rehgeweih
Kalk	51,52 p. c.	51,51 p. c.
Magnesia	1,32	1,28
Phosphorsäure	39,31	39,08
Kohlensäure	4,60	4,88

Es zeigt sich demnach die Zusammensetzung des ausgewachsenen Hirsch- und Rehgeweihes nach Abzug des Aether- und Wasserextractes sehr übereinstimmend.

Um nun weiter das Gewichtsverhältniss der spongiösen Substanz zur compacten im Geweihe des Rothhirsches zu bestimmen wurde das Mittelstück eines Hirschgeweihes der Länge nach durchsägt und in den beiden Hälften die spongiöse Substanz von der compacten unter Vermeidung von Verlusten getrennt, wobei sich folgende Gewichte ergaben:

Spongiöse Substanz 13,741 Grm. = 24,94 p. c.
Compacte Substanz 41,353 Grm. = 75,06 p. c.

Diese Zahlen sollen nur ein ungefähres Bild von dem Gewichtsverhältnisse der spongiösen zur compacten Substanz im Hirschgeweihe geben, können jedoch selbstverständlich keinen Anspruch auf allgemeine Gültigkeit machen, da schon die oberflächliche Betrachtung zeigt, dass die äussere compacte Rinde und die innere spongiöse Substanz in sehr wechselndem Verhältnisse nicht nur in den verschiedenen Hirschgeweihen, sondern selbst in den verschiedenen Theilen eines und desselben Geweihes vorhanden sind, wobei es den Anschein gewinnt, als ob mit der Grösse der Geweihe die Menge der spongiösen Substanz zunimmt, während diejenige der compacten mehr zurücktritt.

Sowohl von der spongiösen als auch von der compacten Masse wurden 2 bis 3 Grm. abgewogen, bei 140°C. getrocknet, nach dem bereits oben angegebenen Verfahren analysirt und hierbei im Mittel folgende Zahlen erhalten:

	Spongiös	Compact
Aetherextract	0,37 p. c.	0,11 p. c.
Wasserextract	6,88	3,51

Die mit Aether und Wasser extrahirte Substanz bestand aus:

	Spongiös	Compact
Organische Subst.	49,89 p. c.	42,31 p. c.
Asche	50,11	57,69

Die Asche enthielt:

Kalk	51,53 p. c.	51,58 p. c.
Magnesia	1,32	1,33
Phosphorsäure	39,43	39,79
Kohlensäure	4,25	4,03

Während demnach die Zusammensetzung der Asche nicht nur bei der spongiösen und compacten Masse, sondern auch bei dem ganzen Hirsch- u. Rehgeweihe nahezu übereinstimmt, zeigt sich zwischen dem Verhältnisse der organischen und unorganischen Substanz ein Unterschied in sofern, als letztere in der spongiösen Masse geringer, in der compacten dagegen grösser ist. Es wird demnach auch die Zusammensetzung der Gesammtmasse eines Geweihes in Bezug auf den Aschegehalt eine verschiedene sein, je nachdem in demselben die compacte Masse in grösserer oder geringerer Menge vorhanden ist, und zwar würden, falls die oben ausgesprochene Vermuthung zutrifft, dass die Menge der spongiösen Substanz mit der Grösse der Geweihe zunimmt, die grössten Geweihe die relativ mineralstoffärmsten sein.

Immerhin ist jedoch der oben gefundene Aschegehalt in der compacten Masse noch über 5 p. c. niedriger, als derjenige des vorher untersuchten ganzen Geweihes. Letzterer Umstand dürfte nach dem oben Erörterten zum Theil rein individueller Natur sein und vielleicht darin Begründung finden, dass die untersuchte ganze Geweihstange eine kleine und abgeworfene, also vollkommen ausgewachsene war; zum Theil dürfte hierbei aber auch der Umstand ins Gewicht fallen, dass in dem einen Falle eine ganze Geweihstange, in dem anderen dagegen (Untersuchung der spon-

giösen und compacten Substanz) nur das Mittelstück eines grösseren Geweihes zur Untersuchung gelangte.

Es ist aber sowohl nach den bereits mitgetheilten spec. Gewichtsbestimmungen als auch nach später noch anzuführenden Aschebestimmungen einzelner Geweihtheile anzunehmen, dass das Geweih an verschiedenen Stellen einen verschiedenen Aschegehalt besitzt, und dass ganz besonders die Enden desselben weit aschereicher sind, als dessen mittlerer Theil. Diese Annahme findet auch in nachstehenden, ebenfalls am Mittelstücke ausgeführten Untersuchungen der spongiösen und compacten Masse von zwei anderen Geweihen Bestätigung.

	II.		III.	
	Spong. p. c.	Comp. p. c.	Spong. p. c.	Comp. p. c.
Extract	6,70	2,90	7,50	3,25
Organ. Subst.	48,00	40,90	42,45	37,07
Asche	52,00	59,10	57,55	62,93

Allerdings zeigen obige Zahlen nicht unwesentliche Schwankungen in Bezug auf ihren Aschegehalt; doch stimmen alle darin überein, dass letzterer in den untersuchten Mittelstücken durchweg etwas niedriger ist, als in dem untersuchten ganzen Geweihe.

Für die Annahme, dass das Geweih an verschiedenen Stellen einen verschiedenen Aschegehalt besitzt, sprechen ferner folgende Aschebestimmungen, welche an Geweihstücken, die verschiedenen Stellen eines und desselben Hirsch- oder Rehgeweihes entnommen waren, ausgeführt wurden:

Hirschgeweih	Organ Substanz	Asche
Stück aus der Mitte	40,45 p. c.	59,55 p. c.
Stück vom oberen Theile	39,09	60,91
Rehgeweih		
Stück vom unteren Theile	38,55	61,45
Stück aus der Mitte	36,20	63,80
Unteres, nach vorn gerichtetes Ende	33,69	66,31
Oberes, nach hinten ger. Ende	32,86	67,14
Oberstes, in d. Mitte befindl. Ende	34,91	65,89

Einen ebenfalls wechselnden Aschegehalt in seinen verschiedenen Theilen zeigte schliesslich die Analyse des Damhirschgeweihes, jedoch mit dem Unterschiede, dass sich hier der niedrigere Aschegehalt in einem Stücke aus der Schaufel und ein etwas höherer in dem Mittelstücke vorfand, was indess wohl insofern als zufällig angesehen werden darf, als ohne Zweifel die Schaufel selbst wieder an verschiedenen Stellen einen verschiedenen Aschenreichthum besitzt.

Damhirschgeweih	Stück aus d. Mitte	Stück aus d. Schaufel
Extract	5,02 p. c.	6,09 p. c.
Organ. Subst.	41,30	43,72
Asche	58,70	56,28
Kalk	50,96	50,93
Magnesia	1,46	1,44
Phosphorsäure	39,78	40,50
Kohlensäure	5,62	5,43

Auch diese Zahlen lassen den Schluss gerechtfertigt erscheinen, dass die Geweihe in ihren verschiedenen Theilen einen innerhalb gewisser Grenzen schwankenden

Aschereichthum besitzen, dass dagegen, ebenso wie dies bei den Knochen der Fall ist, die verschiedenen Geweihaschen immer nahezu übereinstimmend zusammengesetzt sind.

Dass ebenso wie in den Knochen auch in den Geweihen Fluor enthalten ist, hat bereits v. Bibra gezeigt; indess wurde von einer quantitativen Bestimmung dieser Substanz abgesehen, da alle bis jetzt bekannten Methoden zur Bestimmung der geringen Fluorquantitäten in Knochen, resp. Geweihen noch keinen Anspruch auf vollkommene Genauigkeit machen können.

Wollte man bei obigen Analysen das Fluor aus der Differenz berechnen, so würde sich ein Procentgehalt ergeben, welcher den gewöhnlich für die Knochen angenommenen noch übertrifft. Da Letzteres indessen kaum anzunehmen ist, so dürfte es wahrscheinlicher sein, diese etwas grössere Differenz dadurch zu erklären, dass in den untersuchten Geweih-Substanzen noch geringe Mengen von in Wasser löslichen Bestandtheilen enthalten waren, die durch das Behandeln mit Wasser nicht vollständig ausgewaschen, sondern hartnäckig zurückgehalten wurden.

Nach obigen Untersuchungen können wir den durchschnittlichen Kalk- resp. Phosphorsäuregehalt eines ausgewachsenen Geweihes etwa zu 32,8 p. c., resp. 25,0 p. c. annehmen. Das Geweih eines alten starken Rothhirsches von ca. 125—150 Kil. Lebendgewicht kann nach Angabe des königl. Oberförsters Sprengel bis gegen 5 Kil. wiegen; mithin wären in einem solchen Geweihe etwa 1,64 Kilo Kalk und 1,25 Kil. Phosphorsäure enthalten.

Da nun der Rothhirsch jedes Jahr in den Monaten Februar und März sein altes Geweih abwirft und das neu aufgesetzte bis Juli, August frei von sogen. Bast und anscheinend vollständig ausgewachsen ist, so wird die oben für ein sehr starkes Geweih berechnete Kalk- resp. Phosphorsäuremenge von 1,64, resp. 1,25 Kilo ungefähr innerhalb 120 Tagen vom Hirsche abgelagert. Auf den ersten Augenblick dürfte es fraglich erscheinen, ob innerhalb dieses verhältnissmässig kurzen Zeitraumes der ganze bedeutende Kalk- u. Phosphorsäurebedarf ausschliesslich von aufgenommenem Futter gedeckt werden kann, oder ob etwa andere Organe des Körpers hierzu während dieser Zeit in Anspruch genommen werden müssen.

Aus naheliegenden Gründen ist es schwierig, die Kalk- und Phosphorsäuremenge festzustellen, welche der Hirsch während der Zeit, in der sich sein Geweih entwickelt, aufnimmt, verdaut und resorbirt. Nähmen wir indess an, dass derselbe analog den landwirthschaftlichen wiederkäuenden Hausthieren pro Tag und 50 Kilo Lebendgewicht 1,5 Kilo Futter-Trockensubstanz von der Zusammensetzung des Wiesenheues mit 1,0 p. c. Kalk und 0,6 p. c. Phosphorsäure consumirt, so würden sich hiernach für einen Hirsch von etwa 150 Kilo Lebendgewicht täglich 4,5 Kilo Futter mit 45,0 Grm. Kalk und 27,0 Grm. Phosphorsäure berechnen. Demnach gelangten in 120 Tagen, dem Zeitraume, innerhalb welchem das Geweih ausgewachsen ist, in Summa 5,4 Kilo Kalk und 3,24 Kilo Phosphorsäure zur Aufnahme, welche Quantitäten, selbst wenn nur die Hälfte derselben verdaut und resorbirt würden, den für ein 5 Kilo schweres Geweih berechneten Kalk- und Phosphorsäurebedarf vollkommen zu decken im Stande wären.

Im Anschlusse an vorliegende Untersuchungen über die Zusammensetzung der Geweihe wurden von mir ferner eine Anzahl Krebspanzer (Astacus fluviatilis) verschiedener Grösse und verschiedenen Alters, sowie einige Krebssteine analysirt. Alles zur Untersuchung verwendete Material stammte von Krebsen, welche zu Anfang des Monat Juli, also in der Zeit, wo der jährliche Wechsel der Panzer Statt findet, gefangen und durch kochendes Wasser getödtet worden waren. Diese Krebspanzer wurden mittels einer Bürste und destillirten Wassers von anhängenden Unreinigkeiten befreit, hierauf unter Vermeidung von Verlusten zerkleinert, bei 110°C. ge-

trocknet, gewogen und sodann erschöpfend mit Aether extrahirt. Die betreffenden Aetherextracte waren gelb gefärbt und hinterliessen beim Abdampfen Spuren eines Rückstandes, dessen Menge zwischen 0,3 und 0,7 p. c. der ursprünglichen angewandten Substanz schwankte. Die gesammte mit Aether extrahirte Menge eines jeden Krebspanzers wurde zur Bestimmung der Asche, Kohlensäure, Phosphorsäure und des Kalkes verwendet. Magnesia war stets nur in Spuren vorhanden.

Zur Untersuchung gelangte folgendes Material:

Nr. I.	Ein scheinbar ausgewachsener Krebspanzer,	8,0	Cmtr. lang
Nr. II.	„ „ „	7,0	„ „
Nr. III.	„ „ „	6,0	„ „
Nr. IV.	Zwei „ „ „	4,3 u. 4,5	„ „
Nr. V.	Zwei noch nicht vollständig erhärtete Krebspanzer	5,5	„ „
Nr. VI.	Ein alter, sich eben ablösender Krebspanzer, unter dem bereits der sich neu bildende dünne Panzer enthalten war	6,3	„ „
Nr. VII.	Desgl. 5,4 Cmtr. lang		
Nr. VIII.	Der unter dem alten Krebspanzer Nr. VII. sich neu bildende.		
Nr. IX.	Zwei im Krebse Nr. VI. enthaltene Krebssteine.		
Nr. X.	Zwei im Krebse Nr. VII. enthaltene Krebssteine.		

Diese Krebspanzer und Krebssteine enthielten:

Nr.	Gewichte d. tr. u. extrah. Subst.	Org. Subst. (Chitin)	Mineralbestandtheile	Kalk	Kohlens.	Phosphors.
	Grm.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.	p. c.
I.	1,9020	39,49	60,51	55,35	33,94	4,97
II.	1,6785	34,99	65,01	55,68	33,73	4,62
III.	1,2442	33,33	66,67	55,79	—	4,50
IV.	0,8023	38,18	61,82	56,22	34,11	4,58
V.	0,9222	35,59	64,41	55,74	33,67	5,31
VI.	0,7738	35,90	64,10	58,99	—	9,16
VII.	0,5468	38,40	61,60	58,95	26,42	9,21
VIII.	0,0410	91,46	8,54	Spuren	Spuren	Spuren
IX.	0,9905	14,44	85,56	55,72	31,09	10,73
X.	0,6185	15,08	84,92	55,42	30,60	11,28

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass, wie bereits bekannt, die Krebspanzer u. Krebssteine der Hauptsache nach aus kohlensaurem Calcium bestehen, nur wenig Phosphorsäure und nur Spuren von Magnesia enthalten. Die Zusammensetzung der Krebspanzer Nr. I. bis V. ist eine ziemlich gleichmässige, dagegen sind die beiden alten, eben in der Ablösung begriffenen Nr. VI. und Nr. VII. reicher an Kalk und Phosphorsäure, aber ärmer an Kohlensäure. Der in der Bildung begriffene Panzer Nr. VIII., welcher aus einer weichen biegsamen Haut bestand, war verhältnissmässig noch sehr arm an Mineralbestandtheilen.

Bei den Krebssteinen, welche wohl als aufgespeichertes Material für den neu zu bildenden Panzer angesehen werden können, ist der Gehalt an Mineralsubstanz am grössten, derjenige des kohlensauren Calciums etwas verringert, dagegen derjenige an phosphorsaurem Calcium etwas erhöht. Da der Mineralstoffgehalt der jedenfalls eben erst neu gebildeten Krebspanzer Nr. I. bis Nr. V. ungefähr derselbe ist, wie

bei den vorjährigen alten, ausgewachsenen Nr. VI. und Nr. VII., so darf wohl angenommen werden, dass die vollständige Ausbildung des neuen Panzers in verhältnissmässig kurzer Zeit vor sich geht. (Vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Darstellung und einige neue Reactionen des Acetylphenylnitrosamins von Armand Mueller. Acetanilid wird in Salpetersäure gelöst, und zu der kalt gesättigten und stark gekühlten Flüssigkeit entsprechende Mengen von Kaliumnitrit zugesetzt. Nach Verlauf der stürmischen Reaction wird das Product in Wasser gegossen, worauf sich sogleich ein gelblichweisser Krystallbrei ausscheidet, der mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrirpapier ausgepresst wird. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem jüngst von O. Fischer (1875 438) durch Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf eine Lösung von Acetanilid in Eisessig erhaltenen *Acetylphenylnitrosamin.* Ohne nochmals die schon von obigem Herrn erwähnten Eigenschaften berühren zu wollen, möchte ich hiermit nur auf einige interessante Reactionen dieses Körpers, welche für die Gruppe der Nitrosamine von Wichtigkeit sein dürften, hinweisen Versetzt man eine weingeistige Lösung des Acetylphenylnitrosamins mit einer äquivalenten Menge von Anilinchlorhydrat oder einem beliebigen anderen Anilinsalze, so entsteht bei schwachem Erwärmen augenblicklich salzsaures *Amidoazobenzol* (Amidodiphenylimid) unter Austritt von Essigsäure. Anilinöl wirkt erst bei höherer Temperatur ein, und es bildet sich das essigsaure Salz des Amidodiphenylimids. Die Reaction verläuft fast quantitativ, offenbar nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix} \!\!=\!N-N=O + C_6H_5NH_2 = C_6H_5-N=N-C_6H_4 \,.\, NH_2 \,.\, C_2H_4O_2$$

Hierbei geht also eine Bindungsänderung der Stickstoffatome vor sich, indem der, bei den Nitrosaminen 4werthige Diazocomplex (=N—N=) zweiwerthig (—N=N—) wird unter Bildung von Azotaminen. Die Wahrscheinlichkeit solcher Uebergänge hat Herr Witt (Inauguraldissertat. Zürich 1875; C.-Bl. 1875. 42) s. Z. vorausgesehen. — Unzweifelhaft werden auch andere Nitrosamine mit sauren Gruppen (z. B. Nitrosoformanilid) ähnlich reagiren.

Bringt man zu einer alkoholischen Acetylphenylnitrosaminlösung Naphtylaminchlorhydrat, so entsteht schon in der Kälte unter prachtvoller Violettfärbung der Flüssigkeit das Chlorhydrat des von Griess (v. Fehling, Handwörterbuch d. Chem. 1872 p. 610) beschriebenen Diazobenzolamidonapthtalins ($C_{16}H_{13}N_3$), nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix} \!\!=\!N-N=O + C_{10}H_7NH_2,HCl = C_6H_5-N=N-C_{10}H_6NH_2,HCl + C_2H_4O_2$$

Aus dieser Bildungsweise scheint hervorzugehen, dass fraglicher Körper dem Amidoazobenzol analog constituirt ist, also nicht seinem Isomeren, Diazoamidobenzol entspricht. —

Aehnliche Umsetzungen mit Nitrosoacetanilid bewirken eine grosse Zahl von Aminen und Amiden der Fettreihe sowohl als der aromatischen Körpergruppe, z. B. die höheren Homologen des Anilins etc. Es entstehen zumeist intensiv gelbgefärbte, gutkrystallisirende Azoverbindungen; über deren einige Näheres zu berichten ich mir vornehme.

Schliesslich sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, dass der zuletzt erwähnte Körper als schönes und ächtes Orange in der Seiden- und Wollenfärberei Anwendung finden könnte. Die Salze desselben fixiren sich sehr leicht und mit schön violetter Farbe, werden aber leider schon durch Wasser, noch besser aber durch ätzende und kohlensaure Alkalien, unter Abscheidung der orangegefärbten Basis, zerlegt. Letztere, in Alkohol gelöst, färbt indessen auch direct auf.*

Zürich im Februar 1877.

---

* Das, fraglichem Körper in seinen Eigenschaften nah verwandte Amidoazonaphtalin ($C_{10}H_7$—N=N—$C_{10}H_6NH_2$), das Ausgangsproduct zur Herstellung des Magdalarothes, giebt viel weniger schöne und ächte Töne.

Technische Notizen.

Ueber das Beizen und Verzinnen von Gegenständen aus Eisen- oder Stahlblech von einem erfahrenen Praktiker zusammengestellt. Um Gegenstände aus Eisen- oder Stahlblech beizen und verzinnen zu können, müssen dieselben zuerst von allen Substanzen befreit werden, welche das Beizen erschweren oder geradezu unmöglich machen. Hierzu rechnet man namentlich Oel- oder sonstige Fettflecke, welche während der Anfertigung leicht als Flecke oder schmiedeiserne Bestandtheile (Zinder) an den zu verzinnenden Gegenständen haften bleiben; so ist namentlich darauf zu achten, dass dieselben beim Schmieden nicht dem frischen Steinkohlendunste ausgesetzt werden, was bei einem frisch angeblasenen Essenfeuer fast nicht zu vermeiden ist, denn sowohl die Fettflecke wie die gedachten Eisentheilchen werden von der Beize nicht angegriffen; daher sollten alle Geschirre über leichtem Coaksfeuer geglüht, oder noch besser, in einem Behälter mit starker Lauge ausgekocht werden, damit die Beize auf alle Theile angriffsfähig wird. Hierauf werden die Geschirre in einer Mischung von 2 Thln. Salzsäure und 1 Thl. Wasser bei einer Temperatur von 25 bis 30° R. gelegt. (Eine Beize dem Gefrierpunkte nahe, oder mit nur geringem Wärmegrade, greift nicht an oder doch nur sehr langsam.) Die Zeit, während welcher ein Gegenstand in der Beize verbleiben muss, hängt von dem Material des Gegenstandes ab. Ein zindriges Blech wird doppelt so viel und mehr Zeit gebrauchen, wie ein decapirtes, doch darf keines länger gebeizt werden, als bis der reine Eisengrund an die Oberfläche tritt. Ein längeres Verbleiben im Bade würde leicht schlecht geschweisste oder stark poröse Stellen unterfressen und beim Verzinnen die unangenehmen Blasen erzeugen. Aus der Beize genommen und im Wasser gespült, werden die noch vorhandenen schwarzen Stellen mittels Sand und Schabmesser entfernt und dann bis zum Verzinnen in ein frisches Wasserbad gelegt.

Schnell- oder warme Beize. Setzt man dem Wasser in dem Behälter, in welchem die Geschirre, herausgenommen aus der soeben beschriebenen Beize, zum ersten Mal abgespült werden (was bei längerem Gebrauche einer schwachen Beize gleichkommt) 25 p. c. Schwefelsäure hinzu und erhitzt diese Mischung bis zu ca. 55° R., so erhält man eine Beize, die sehr schnell wirkt, aber auch mehr Aufmerksamkeit erfordert, in der Behandlung aber von der vorigen nicht abweicht.

Will man kleine Gegenstände beizen, wie Nieten, Muttern u. dergl., so kann man am Boden eines beliebigen Thongeschirres eine Lage Zinkabfälle legen, die zu beizenden Gegenstände auf die Zinkschicht legen und dann so viel Salzsäure auffüllen, bis die Gegenstände, welche gebeizt werden sollen, gut bedeckt sind. So schnell wie das Zink nun aufgelöst wird, so schnell werden auch die Gegenstände rein gebeizt sein, der Rückstand (Chlorzink) ist als Löthwasser zu gebrauchen. Dieses Verfahren empfiehlt sich wohl nicht besonders, ist aber unter Umständen doch ein Aushülfsmittel und wird noch hie und da angewandt.

Das Verzinnen. Zum Verzinnen übergehend, bemerkt Vf., dass jeder Gegenstand durch drei Vollbäder gehen muss, wenn die Verzinnung nach Wunsch ausfallen soll, ausgenommen ist solche Waare, welche aus Weissblech gedrückt, gestanzt oder gefalzt hergestellt wurde, bei welchen Manipulationen die Verzinnung nicht verloren hat, sondern nur unansehnlich geworden ist, solche Gegenstände brauchen ohne vorheriges Beizen nur das letzte Bad zu passiren.

Die zum Verzinnen dienenden Kessel aus Gusseisen, in Halbkugelform, oder mit breiten, nach auswärts gehenden Rändern, sollen, wenn irgend möglich, in dem betreffenden Locale freistehend eingemauert werden. Um von allen Seiten dem Kessel nahe kommen zu können, ist es erforderlich, den Steinkohlenrauch der Heizung unterirdisch abzuleiten. Ueber den Kesseln müssen sehr weite Dunströhren mit grossen Trichtern angebracht werden, um den beim Verzinnen aufsteigenden Dampf sofort abzuleiten. (Diese Röhren sammt den Trichtern können von Holz gefertigt sein.)

Ist nun im Kessel Nr. 1 das Zinn flüssig, so wird dasselbe mit grossen eisernen Löffeln stark aufgerührt und dann in kreisförmige Bewegung gesetzt, so dass die Oberfläche förmlich einem Wasserstrudel gleicht. Hierdurch kommt alle Unreinlichkeit, welche im Zinn ist, nach oben und muss dann sorgfältig mit dem Schaumlöffel aufgefangen und entfernt werden. (Dieses gilt für die Kessel Nr. 2 und Nr. 3 ebenso, ja noch genauer, wie für Nr. 1.) Jetzt nimmt man ein Quantum Löthwasser (2 bis 3 Seidel) und spritzt es langsam aber vorsichtig über den Zinnspiegel. Dasselbe wird sofort verdampfen und der Rückstand als schwarze flüssige Masse (syrupähnlich) auf der Oberfläche aufbrodeln. Dieser Satz sollte bei Kessel Nr. 1 in grossen Massen auf der Oberfläche schwimmen und muss von Zeit zu Zeit mit etwas Wasser nachgebessert werden, damit es nicht hart werde, was mehr hindernd als fördernd auf die Verzinnung einwirken würde.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 15. Chemisches 11. April 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Moser, Ueber die *Torricelli'sche Leere*. (Pogg. Ann. **160**. 138.)

J. Dechant, Ueber das *polarisirte Licht des Regenbogens*. (Pogg. Ann. **160**. 123.)

C. Bohn, Ein vollkommen *luftfreies Barometer* ohne Auskochen, schnell, leicht und billig herzustellen. (Pogg. Ann. **160**. 113.)

3. Anorganische Chemie.

G. Vortmann, Zur Kenntniss der *Kobaltammoniumverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 154.)

R. Hermann, Fortgesetzte Untersuchungen über die *Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe*, sowie über *Neptunium*, *ein neues Metall*. Diese Untersuchungen wurden unternommen, um weitere Erfahrungen über die Eigenthümlichkeiten der Verbindungen von Ilmenium und Niobium zu sammeln. Hierbei fand Vf. noch ein viertes zur Tantalgruppe gehöriges Metall, welches er Neptunium nennt. Das Material, mit dem er die Versuche anstellte, erhielt er in pulverförmigem Zustande unter der Bezeichnung „Tantalit von Haddam, Connecticut, N.-A." Bei näherer Untersuchung dieses Pulvers ergab sich aber, dass es keineswegs aus Tantalit bestand, sondern ein Gemenge aus gleichen Theilen Columbit und Ferroilmenit war. Ohne auf die Einzelheiten dieser umfangreichen Arbeit einzugehen, beschränken wir uns auf folgende Notizen. Die aus dem genannten Materiale abgeschiedenen Metallsäuren bestanden in 100 Thln. aus: 32,39 Ta_2O_5, 36,79 Nb_4O_7, 24,52 Il_4O_7 und 6,30 Np_4O_7. Die Atomgewichte der 4 Metalle bilden folgende Reihe: Ta 16,5, Nb 17,0, Il 17,5, Np 18,0. Ferner werden beschrieben: die Verbindungen der Neptunsäure mit Natron, die quantitative Bestimmung der vier Metallsäuren in Gemengen derselben, die Zusammensetzung der aus $^4/_7$ niobiger Säure u. $^4/_7$ ilmeniger Säure dargestellten Kaliummetallfluoride, die Zusammensetzung der Kalisalze dieser Säuren, die Verbindung der Ilmensäure mit Natron und Kali, die Darstellung von Niobium und Ilmenium u. die Quantität von Sauerstoff, welche Niobium u. Ilmenium beim Erhitzen aus der Luft aufnehmen. (J. prakt. Chem. [N. F.] **15**. 105.)

4. Organische Chemie.

E. Schmidt, Zur Kenntniss der *Bildung des Allylsenföles*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 187.)

C. Friedel, Ueber das *Monochlormethyloxyd*. Seit der Auffindung der isomeren Verbindungen ist die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Gruppirung der Atome und besonders derjenigen gelenkt worden, welche die organischen Körper constituiren. Man hat seitdem erkannt, dass in jeder Verbindung, welche eine eigenthümliche Function, d. i. eine Gesammtheit von Reactionen besitzt, wie z. B. die Alkohole, die Aldehyde, die Säuren etc., eine gewisse Atomgruppe vorhanden ist, welche die Function charakterisirt. Diese Gruppe

hat im Allgemeinen als Mittelpunkt ein einziges Atom Kohlenstoff und mit ihrer Veränderung ändert sich auch die Function der Verbindung. Wird z. B. die für die primären Alkohole charakteristische Gruppe CH_2OH durch Oxydation in CHO umgewandelt, so ändert sich die Function in die eines Aldehydes um und geht, wenn durch Oxydation die Gruppe CO_2H entsteht, in die einer Säure über. Diese elementaren Gruppen können alle auf einen Kohlenwasserstoffkern oder auf einen solchen Kern bezogen werden, in welchem sich andere Gruppen befinden, welche gewissen Functionen entsprechen. Das Experiment zeigt indess, dass sie trotzdem den grössten Theil ihrer Eigenschaften bewahren, wenn sie einfach mit 1 Atom Wasserstoff verbunden werden. Es ist daher von Interesse, eine jede dieser elementaren Verbindungen in ihrem Verhalten zu studiren. Da die Zahl derselben nicht sehr beträchtlich ist, so würde eine solche Untersuchung verhältnissmässig einfach auszuführen sein und eine passende Einleitung für die Geschichte der organischen Verbindungen bilden. Hieraus folgt, dass jede neue atomistische Gruppirung besondere Eigenschaften besitzen muss, welchen eine neue chemische Function entsprechen würde. Ohne Zweifel würde eine solche Function nicht immer so bestimmt wie die der Alkohole, Aldehyde, Säuren etc. sein, doch dürfte sie immerhin ihre individuellen Eigenthümlichkeiten besitzen u. zu einem aufmerksamen Studium auffordern.

Vf. ist durch diese Betrachtungen darauf geführt worden, die Einwirkung des Chlors auf das Methyloxyd zu studiren. In der That muss hierdurch eine eigenthümliche Atomgruppirung entstehen, deren Structur mehrere ihrer Eigenschaften vorauszusetzen gestattet. Wenn das Methyloxyd CH_3OCH_3 ein Chlorderivat bildet, so muss dasselbe die Gruppe CH_2ClO einschliessen, in welcher 1 Atom Kohlenstoff zugleich mit Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff verbunden ist. Es scheint daher a priori, dass die Eigenschaften dieser Gruppe zwischen denen der primären Alkoholchloride, welche durch die Gruppe CH_2Cl und denen der Säurechloride, welche durch die Gruppe $CClO$ charakterisirt sind, liegen müssen. Vielleicht gelingt es auch, von dem chlorirten Methyloxyde eine Hydroxylverbindung abzuleiten, welche sich in ihrer Function einer Säure nähern würde. — Regnault hat in seiner Arbeit über die Einwirkung des Chlors auf die Chlorwasserstoffäther bereits die Reaction, um welche es sich handelt, studirt. Er erhielt ein Dichlormethyloxyd, welches bei 105° siedet, und ausserdem eine Tetra- und eine Perchlorverbindung. Durch Modification des Verfahrens gelingt es auch ohne Gefahr der Explosion die Monochlorverbindung darzustellen. Man leitet durch ein 2 Cmtr. weites Rohr einen raschen Strom von Methyloxyd u. Chlor, so dass jenes immer im Ueberschusse sich befindet. Die Röhre wird dem zerstreuten Tageslichte oder dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, doch muss man im letzteren Falle an der Stelle, wo beide Gase sich mengen, ein schwarzes Papier darüber decken, weil sonst Explosion eintritt. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel kann es allerdings auch geschehen, dass zeitweilig eine kleine Flamme erscheint, doch verläuft die Reaction im Ganzen gefahrlos. Die aus dem Glasrohre austretenden Gase leitet man zuerst durch eine mittels Wasser abgekühlte U-Röhre, dann durch eine zweite Röhre, welche mit Eis oder einer Kältemischung umgeben ist. In der letzteren condensirt sich hauptsächlich die eigenthümliche Verbindung des Methyloxydes mit der Chlorwasserstoffsäure, welche Vf. in einigen früheren Mittheilungen näher beschrieben hat. Das erstgenannte Rohr dagegen enthält nach Beendigung des Versuches das Monochlormethyloxyd. Dieses ist eine klare, bei 59,7° (759 Mmtr.) siedende Flüssigkeit; sein Geruch erinnert etwas an Acetylchlorür. Es ist dichter als Wasser und löst sich darin unter starker Erhitzung und theilweiser Zersetzung auf. Hierbei entsteht Chlorwasserstoffsäure, Methylalkohol und Oxymethylen. Man sieht, dass es sich ebenso verhält wie die von Wurtz und Frapolli durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf ein Gemenge von Alkohol und Aldehyd erhaltene Verbindung u. wie das von Henry dargestellte Acetat des Monochlormethyls. Das Monochlormethyloxyd spaltet sich mit Alkalien in Chlor, Methylalkohol und Methylaldehyd oder Oxymethylen. Trotz aller Vorsichtsmaassregeln, welche man anwandte, wollte es doch nicht gelingen, an Stelle von Cl die Gruppe OH einzuführen. Es existirt also keine Oxyverbindung, welche sich zu der hier in Rede stehenden Chlorverbindung analog verhielte wie die Essigsäure zum Acetylchlorür. Mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak erhielt man Salmiak und das Chlorhydrat des *Hexamethylenamins*. Von dieser letzteren Base wurde das Platinsalz dargestellt. Ihre Entstehung hat nichts Auffallendes, seit Butlerow gezeigt hat, dass sie sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxymethylen bildet. Das Monochlormethyloxyd reagirt bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung auf geschmolzenes und gepulvertes Kaliumacetat. Die Gemenge beider wurden zuletzt im Wasserbade zur Vollendung der Reaction erhitzt und man erhielt durch Destillation des Productes eine wie Aether und Essigsäure riechende Flüssigkeit. Diese siedet bei 117—118° und ist ihrer Analyse zu Folge eine Art Methylal, in welchem eine Methylgruppe durch Acetyl vertreten ist: $CH_2\begin{cases}OCH_3\\O(C_2H_3O)\end{cases}$. Mit Wasser zersetzt es sich langsam unter Bildung von Oxymethylen, mit Ammoniak spaltet es sich in essigs. Ammoniak u. Hexamethylenamin Man sieht hiernach, dass, wenn es auch nicht gelingen wollte, das Chlor im Monochlormethyloxyde durch

Hydroxyl zu ersetzen, doch eine Ersetzung möglich ist durch Oxacetyl. Hierzu liegt ein analoger Fall vor, indem zwar die Darstellung eines Benzoylderivates des Methylchloracetols möglich ist, nicht aber das Hydroxylderivat desselben dargestellt werden kann. Die Mehrzahl der durch Vergleichung der Gruppe CH_2ClO mit anderen ähnlichen Gruppen vorauszusehenden Reactionen hat sich hierdurch bestätigt und diese Gruppe besitzt sonach eine eigenthümliche chemische Function, d. h. sie giebt eine Reihe von Reactionen, welche man überall da wieder findet, wo es sich um dieselbe Gruppirung handelt. (C. r. **84**. 247.)

S. Gabriel, Ueber *Orthothioameisensäurephenyläther*, $CH(C_6H_5S)_3$, u. *Orthothioameisensäureäthyläther*, $CH(C_2H_5S)_3$. (Ber. Chem. Ges. **10**. 185.)

R. Schiff, Zur *Constitution des Chloralammoniaks und des Aldehydammoniaks.* Chloralammoniak entsteht durch directe Addition seiner Componenten, und zwar gelingt seine Darstellung am besten, wenn man das Chloral in Chloroform löst, mit Eis kühlt und einen raschen Strom von Ammoniakgas einleitet. Es ist ein blendend weisser, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper, fast unlöslich in kaltem Wasser, wird aber von heissem Wasser unter Zersetzung gelöst. Aether und Chloroform nehmen es in nicht unbedeutender Menge auf. Es schmilzt bei 62—64° und erstarrt beim Erkalten sofort wieder. Durch Chloracetyl oder Acetanhydrid wird es in einen Körper von der empirischen Formel $C_4H_6O_2NCl_3$ verwandelt, welcher nach seiner Entstehung *Acetylchloralammoniak*, $C_2H_3Cl_3NO,C_2H_3O$, ist, sich aber durch vergleichende Untersuchung als identisch mit dem von Jacobsen (1871. 259) gewonnenen *Chloralacetamid* erwiesen hat. Das Acetylchloralammoniak giebt durch weitere Einwirkung von Chloracetyl *Diacetylchloralammoniak*. Aus dem Verhalten dieser Körper schliesst Vf., dass dem Chloralammoniak die Formel $CCl_3—C(OH)(NH_2)H$ und dem entsprechend dem Aldehydammoniak die Formel $CH_3—C(OH)(NH_2)H$ zukommt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 165.)

W. Heintz, Ueber *Nitrosotriacetonamin.* Vf. hat früher gezeigt, dass das Diacetonamin das Amid eines einwerthigen, aber 2 Sauerstoffatome enthaltenden Alkoholes, des Dimethylacetonylcarbinols (eines Ketonalkoholes) ist, und den Beweis dafür dadurch beigebracht, dass das salpetrigsaure Salz desselben unter reichlicher Stickstoffentwickelung in den Diacetonalkohol übergeht, wobei sich immer gleichzeitig Mesityloxyd bildet. Dagegen erweist die vorliegende Untersuchung, dass das *Triacetonamin* eine Imidbase ist. Denn das salpetrigsaure Salz desselben giebt beim Erhitzen nicht den entsprechenden Alkohol oder einen dem Mesityloxyde analogen Körper oder beide, sondern die Nitrosoverbindung, das Nitrosotriacetonamin. Dieses erscheint in reinem Zustande als ein fester Körper vom specifischen Gewichte 1,14 und schmilzt bei 72 — 73° zu einer blassgelben Flüssigkeit. Es sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes und ist gegen Lackmus indifferent. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{16}N_2O_2$. Durch Erhitzen mit Kali, sowie durch mehrstündiges Kochen seiner Lösung am Rückflusskühler bildet sich eine Substanz, welche aller Wahrscheinlichkeit nach *Phoron* ist, doch behält sich Vf. vor, hierfür den Beweis zu liefern. Auch durch Säuren wird das Nitrosotriacetonamin verändert; die bisherigen Versuche scheinen darzuthun, dass hierbei drei verschiedene Körper entstehen: 1. ein in Alkohol sehr schwer, in Wasser auch nicht leicht löslich, 2. ein durch wenig Aether aus der Alkohollösung in Pulverform und 3. ein durch viel Aether aus der Aetheralkohollösung als Syrup fällbarer Körper. Die erste Verbindung wurde in Form kleiner Krystalle erhalten und die Analyse derselben ergab Zahlen, welche für die Formel $C_9H_{15}N_2OCl + H_2O$ sprechen. Sie giebt ein krystallinisches Platindoppelchlorid. Genauere Untersuchungen werden in Aussicht gestellt. (Ann. Chem. **185**. 1.)

E. Schmidt, Ueber *Einwirkung von Kohlenoxysulphid auf wässerige Ammoniakflüssigkeit.* Diese vereinigen sich auch in wässeriger Lösung zu oxysulphocarbaminsaurem Ammoniak, $CO<^{NH_2}_{SNH_4}$, welches dann einestheils in Harnstoff u. Schwefelwasserstoff, anderentheils unter Wasseraufnahme in kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium zerfällt. Letztere Reaction tritt vollständig in den Hintergrund gegen erstere, wenn man die mit Kohlenoxysulphid in der Kälte gesättigte Ammoniaklösung sofort mit frisch gefälltem Bleihydroxyd behandelt, wodurch nach dem Eindampfen der Flüssigkeit beträchtliche Mengen Harnstoff zurückbleiben. (Ber. Chem. Ges. **10**. 191.)

S. Gabriel, Ueber *Disulphocyanbenzol.* Dasselbe wird erhalten, wenn man das Bleisalz des Benzoldisulphhydrates (Thioresorcin) mit dem doppelten Molekül Jodcyan in alkoholischer Lösung digerirt. Es hat die Zusammensetzung $C_8H_4N_2S_2$, bildet farblose glänzende Nadeln, welche bei 54° schmelzen, ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Aether, Nitrobenzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwerer in kaltem Alkohol. Von kalter conc. Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst und kann durch Wasser wieder ausgeschieden werden; heisse Schwefelsäure zerlegt es unter Gasentwickelung (Geruch nach Cyansäure) und Abscheidung weisser Flocken. Durch Salpeterschwefelsäure geht es in das *Nitrodisulphocyanbenzol*, welches bei 150—150,5° schmilzt, über. (Ber. Chem. Ges. **10**. 184.)

Rich. Meyer, Ueber das *Verhalten des Cuminols gegen Kalihydrat.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 149.)

J. Stenhouse und **C. E. Groves**, *Dinitrosoorcin* und *Dinitroorcin*. Obgleich von den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen zahlreiche Nitroderivate dargestellt und untersucht worden sind, so sind doch die Nitrosoderivate derselben, in denen H durch die Gruppe NO vertreten ist, wenig bekannt. Vf. hat das Nitrosoderivat des Orcins untersucht. Nach den Untersuchungen von Fitz, welcher durch Einwirkung von salpetrigs. Kalium und Essigsäure auf Resorcin in wässriger Lösung das Dinitrosoresorcin dargestellt hat, erschien es wahrscheinlich, dass auf ähnlichem Wege auch das entsprechende Orcinderivat erhalten werden könne. In der That wurde unter genannten Umständen eine Substanz erhalten, die in ihrem Verhalten dem Dinitrosoresorcin so ähnlich war, dass ihre Identität mit dem gesuchten Körper kaum zweifelhaft sein konnte. Indess war die Menge so gering und das Product so unrein, dass man den Versuch machte, dieselbe Substanz durch Einleiten eines Stromes von salpetriger Säure in eine Lösung von Orcin darzustellen. Die Lösung wurde hierdurch dunkelgelb und nach einiger Zeit setzte sich das Dinitrosoorcin als ein braunes Pulver ab. Noch leichter konnte das Product erhalten werden, indem man die berechnete Menge Bleikammerkrystalle (Nitrosylsulphat) $NO.H.SO_4$ in conc. Schwefelsäure gelöst mit einer verdünnten Orcinlösung mischte, wobei die Reaction nach der Gleichung

$$C_7H_6(OH)_2+2NO.H.SO_4=C_7H_4(NO)_2(OH)_2+2H_2SO_4$$

verläuft. Da es nothwendig ist, möglichst eine Beimengung von Salpetersäure zu vermeiden, so ist bei der Bereitung der Bleikammerkrystalle mit Sorgfalt zu verfahren. Man verfährt dazu am besten so, dass man salpetrige Säure durch Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. 1,3) auf Arsenigsäureanhydrid bei 70° wirken lässt und das gasförmige Product durch conc. Schwefelsäure leitet. Kurze Zeit nach dem Zusatz der Bleikammerkrystalle zur Orcinlösung scheidet sich das Dinitrosoorcin als ein gelbbraunes Pulver ab, welches man nach Verlauf von 24 Stunden sammelt, wäscht und bei gelinder Wärme trocknet. Da diese Verbindung in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist, so ist zu ihrer Reindarstellung nöthig, sie in die Ammoniumverbindung zu verwandeln. Man vertheilt sie zu diesem Zwecke in ihrem zehnfachen Gewichte Alkohol und setzt vorsichtig Ammoniak in kleinen Mengen zu, bis das braune Pulver vollständig in das grüne krystallinische Ammoniumsalz umgewandelt ist, worauf man zuletzt noch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak giebt. Nach 10—15 Minuten kann man das grüne Salz sammeln, auspressen, in Wasser vertheilen und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzen. Eine nochmalige Wiederholung dieses Verfahrens giebt ein reines Product. Es bildet dann ein blassgelbes krystallinisches Pulver von der Formel $C_7H_4(NO)_2(OH)_2+2H_2O$, ist beinahe unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzin etc.; in siedendem Alkohol löst es sich etwas auf, erleidet aber dabei Zersetzung. In einem engen Glasrohre erhitzt, beginnt es sich bei 110° zu schwärzen, schmilzt aber nicht, und ist bei 140° völlig schwarz. Die Kalium-, Natrium- und Ammoniumverbindung des Dinitrosoorcins sind grün und krystallinisch, die der alkalischen Erden braun und amorph.

Dinitroorcin, $C_7H_4(NO_2)_2(OH)_2$. Starke Salpetersäure wirkt leicht auf Nitrosoorcin ein, besonders beim Erwärmen, und bildet Trinitroorcin neben etwas Oxalsäure. Verdünnte Salpetersäure wirkt dagegen bei gewöhnlicher Temperatur in anderer Weise. Das Nitrosoorcin wird roth und nach 24 Stunden ist es in ein orangefarbiges krystallinisches Pulver verwandelt, welches hauptsächlich aus Dinitroorcin besteht. Dasselbe lässt sich durch Krystallisation aus Aether und Alkohol reinigen und bildet dann dunkelgelbe rhombische Platten, welche bei 164,5° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sublimiren. Auf Platinblech rasch erhitzt verbrennt es. Das Dinitroorcin ist sehr leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, aber fast unlöslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleum. Mit conc. Salpetersäure geht es in Trinitroorcin $C_7H_3(NO_2)_3(OH)_2$ über. Die Verbindungen des Trinitroorcins mit den Alkalimetallen und Ammonium sind leicht löslich in Wasser, deshalb schwer in krystallinischem Zustande zu erhalten. Mit Barium bildet es zwei Verbindungen, von denen die eine bei Anwendung überschüssigen Baryts entsteht und tief carmoisinroth gefärbt und in Wasser fast unlöslich ist; die andere, von der Zusammensetzung $[C_7H_4(NO_2)_2OH]_2BaO_2+H_2O$, ist leicht löslich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus nahezu vollständig beim Abkühlen in Form langer, seideglänzender, prächtig orangegelber Nadeln. — Die Vff. bemerken, dass das Nitrosylsulphat vortheilhaft zur Darstellung von Nitrosophenol, Nitrosothymol, Nitrosonaphtol und Dinitroresorcin angewendet werden kann, namentlich gilt dies in Bezug auf das letztgenannte Product, von dem man auf diesem Wege 96 p. c. der theoretischen Ausbeute erhält, während die Darstellung mittels Kaliumnitrit und Essigsäure nur 80 p. c. liefert. (Chem. N. **35**. 35; Ber. Chem. Ges. **10**. 274.)

Ad. von den Velden, Beiträge zur Kenntniss der drei *isomeren Oxybenzoësäuren*. I. Ueber das *Verhalten der normal salicylsauren Salze beim Erhitzen*. Nachdem Kolbe (1875. 620, 621) die merkwürdige Verschiedenheit im Verhalten der Phenolverbindungen des Natriums und Kaliums gegen Kohlensäure entdeckt hatte, gelang es Ost (1875. 163, 438) normal salicyls. Kali unter Abspaltung von Phenol und Kohlensäure in basisch paraoxybenzoës. Kali überzuführen. (Unter normal salicyls. Salzen versteht Vf. diejenigen, bei

welchen nur der Wasserstoff der Gruppe $\Theta\Theta\Theta H$ durch ein Metall vertreten ist, unter basischen die, bei welchen die beiden elektropositiven Wasserstoffe durch ein Metall ersetzt sind.) Diese Reaction war bisher nur bei dem Kalisalze beobachtet; bei Anwendung von Natron geht die Zersetzung zwar stöchiometrisch ganz ebenso, aber unter Bildung von basisch salicylsaurem Natron vor sich, ohne dass nur im Geringsten eine Umwandlung von Salicylsäure in eine ihrer Isomeren erfolgt. Vf. wurde nun durch Kolbe veranlasst, das Verhalten anderer Salze in dieser Richtung zu studiren. Er untersuchte die Salicylsäureverbindungen des Lithions, Rubidiumoxyds, Thalliumoxyduls, der alkalischen Erden, des Eisenoxyds, des Mangan-, Kobalt-, Nickeloxyduls, des Cadmium-, Zink- und Bleioxyds. Es ergab sich hieraus Folgendes: Sämmtliche normal salicylsaure Salze zersetzen sich beim Erhitzen, der von Kolbe für das Natriumsalz aufgestellten Gleichung entsprechend, in basisches Salz, Phenol und Kohlensäure. (Die Schwermetallsalze geben zum Theil auch freie Salicylsäure ab. Das Kupfer- und Silbersalz werden vermöge ihrer leichten Reducirbarkeit ganz zerstört.)

Bei dieser Reaction erfolgt, ausser bei dem Kalisalze, wie Ost nachgewiesen hat, auch bei dem Rubidium- und in hoher Temperatur zum Theil bei dem Thalliumsalze eine Umwandlung der Salicylsäure in Paraoxybenzoësäure. Das Thalliumsalz geht dabei ausserdem theilweise in phenoldicarbonsaures Salz über, wie das Natriumsalz bei hohen Temperaturen. Oxybenzoësäure, die dritte Isomere, tritt nie auf.

II. Ueber die *Einwirkung von Natriumamalgam auf die drei isomeren Oxybenzoësäuren.* Diese Versuche wurden in der Absicht unternommen, die Reduction der genannten drei Säuren zu Alkoholen zu erzielen. Dies gelang nur bei der Oxybenzoësäure. Der auf diese Weise gewonnene *Oxybenzylalkohol* ist ein farb und geruchloser fester Körper, welcher in seinem äusseren Ansehen viel Aehnlichkeit mit dem Phenol hat; und wie dieses aus seinen Lösungen nicht krystallisirt erhalten werden kann, sondern erst dann, wenn er längere Zeit unter seinen Schmelzpunkt abgekühlt wird, nach und nach in derben Spiessen anschiesst. Er schmilzt bei 67° und die wieder fest gewordene Masse kann beliebig oft zur Bestimmung des Schmelzpunktes benutzt werden, ohne denselben zu verändern. Gegen 300° siedet er unter theilweiser Zersetzung, selbst in einer Kohlensäureatmosphäre. In kaltem Wasser löst er sich langsam, rasch und leicht in heissem Wasser, ohne sich beim Erkalten desselben wieder auszuscheiden. In Alkohol und Aether ist er leicht, in Chloroform schwer löslich. Die wässrige Lösung färbt Lakmus roth und giebt mit wenig Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung, welche beim weiteren Zusatze von Eisenchlorid in Graubraun übergeht. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder mit übermangansaurem Kali behandelt, liefert der Oxybenzylalkohol nicht, wie zu erwarten, Oxybenzoësäure, sondern, auch bei Anwendung von ganz verdünnten Lösungen, nur einen dunklen amorphen, in Flocken aus der Lösung sich ausscheidenden Körper. Eben so wenig konnte durch Salpetersäure eine Oxydation erzielt werden; leicht jedoch gelingt die Zurückführung in Oxybenzoësäure durch schmelzendes Kali nach der Gleichung

$$\Theta_6(H_4.\Theta H)\Theta H_2\Theta H + K\Theta H = \Theta_6(H_4.\Theta H)\Theta\Theta\Theta K + H_4.$$

Aus diesem Alkohol wurden ferner der normale und der saure Essigsäure-Oxybenzyläther dargestellt, sowie durch Einwirkung von Kalium oder Natrium salzartige Verbindungen erhalten. Vf. wird den Körper eingehender studiren und hofft noch andere Derivate, u. A. auch den Oxybenzylaldehyd zu erhalten. — Diese Versuche bestätigen die bereits mehrfach ausgesprochene Erfahrung, dass die Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure in ihrem Verhalten mancherlei Aehnlichkeit haben, wogegen die isomere Oxybenzoësäure jener kaum in etwas Anderem als in der Zusammensetzung gleicht. (J. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 151.)

J. Piccard und **A. Humbert,** Ueber eine *Resorcintrisulphosäure.* Diese entsteht aus der Resorcindisulphosäure (1876. 806), wenn man letztere in einem zugeschmolzenen Glasrohre mit rauchender Schwefelsäure einige Stunden lang über 200° erhitzt. Verschiedene Salze derselben wurden dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 182.)

G. A. Burkhardt, Ueber *Oxyterephtalsäure.* Ueber die Existenz derselben wurde schon vor 15 Jahren von Warren de la Rue und H. Mueller berichtet. Vf. hat sie nach dem von den Genannten etwas modificirten Verfahren dargestellt. 2 Thle. gepulverte Terephtalsäure wurden in ein verdünntes Gemisch von 15 Thln. entrötheter rauchender Salpetersäure und 22,5 Thln. krystallisirter Pyroschwefelsäure eingetragen, durch Erwärmen gelöst und dann durch Wasser die entstandene Nitroterephtalsäure abgeschieden und gereinigt. Diese wurde durch Zinn und Salzsäure in Amidoterephtalsäure verwandelt und aus dieser endlich mittels Kaliumnitrit (nicht wie de la Rue und Mueller angeben durch Einleiten von salpetriger Säure) in Oxyterephtalsäure umgewandelt. Vf. beschreibt die Eigenschaften und das Verhalten derselben genauer. Folgende Derivate wurden dargestellt: Das Silber- und Bariumsalz, der Dimethyläther, der Trimethyläther und der Acetoxyterephtalsäuredimethyläther. In der Wärme spaltet sich die Oxyterephtalsäure in Kohlensäure und Phenol und mit Salzsäure giebt sie Oxybenzoësäure. (Ber. Chem. Ges. **10.** 144)

J. Stenhouse und **C. E. Groves**, Ueber *Pikrorocellin*. Aus einer grösseren Quantität Flechten, über deren Abstammung sich Genaueres nicht ermitteln liess (wahrscheinlich eine Varietät von Rocella fuciformis) haben die Vff. einen krystallinischen, intensiv bitteren Bestandtheil dargestellt, den sie Pikrorocellin nennen. Dasselbe krystallisirt in langen Prismen von beträchtlichem Glanze; es ist mässig löslich in kochendem Weingeist, wenig in Aether und Benzin, unlöslich in Wasser, Petroleum und Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 192 bis 194°. Bei stärkerem Erhitzen kocht es, entwickelt Dämpfe einer öligen Substanz von angenehm aromatischem Geruche und lässt nur wenig kohligen Rückstand. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte tiefbraun gefärbt, beim Erwärmen gelöst. Die hellgelbe Lösung giebt mit Wasser einen gelben Niederschlag. Wird die Lösung in Schwefelsäure bis nahe zum Siedepunkte erhitzt, so wird sie dunkel und entwickelt schweflige Säure, sie giebt dann mit Wasser keinen Niederschlag mehr. Auch in warmer Salpetersäure ist es löslich und Wasser erzeugt in der Lösung einen gelben Niederschlag, im Aussehen ähnlich dem aus der schwefelsauren Lösung. Beim Erhitzen entwickelt die Lösung in Salpetersäure salpetrige Dämpfe. Durch Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure wird das Pikrorocellin rasch zersetzt; dabei entsteht ein neuer Körper, Xanthorocellin, der aus Alkohol in langen seideartigen Nadeln von hellgelber Farbe krystallisirt. Destillirt man Pikrorocellin mit einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Kalidichromat, so geht ein nach Benzaldehyd riechendes Oel über, begleitet von etwas Benzoësäure (Schmelzpunkt 121°). Auch durch eine saure Lösung von Kalipermanganat wird es oxydirt, dabei wurde jedoch Bittermandelölgeruch nicht wahrgenommen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die Formel $C_{27}H_{29}N_2O_5$. Das Pikrorocellin ist bemerkenswerth als die erste krystallinische Stickstoffverbindung, die in Flechten gefunden wurde. Es konnten noch mehr krystallinische Bestandtheile abgeschieden werden, welche die Vff. bis jetzt noch nicht genauer untersucht haben.

Das *Xanthorocellin*, welches, wie erwähnt, durch Behandlung des Pikrorocellins mit Säuren und auch durch trockne Destillation desselben entsteht, bildet blassgelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{21}H_{27}N_2O_2$, welche sich in warmer conc. Schwefelsäure mit prachtvoller Orangefärbung lösen und aus der Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt werden. Wird die saure Lösung stark erhitzt, so färbt sie sich unter leichtem Aufbrausen etwas dunkler und giebt jetzt mit Wasser keinen Niederschlag mehr. In kalter Salpetersäure löst sich Xanthorocellin auf; setzt man sofort Wasser zu, so wird es anscheinend unverändert wieder gefällt. Wird jedoch die Lösung einige Zeit stehen gelassen oder gelinde erwärmt, so tritt Zersetzung ein; leichter erhält man die Producte dieser Zersetzung, wenn man eine Lösung von Xanthorocellin in Eisessig mit Salpetersäure von 1,45 erwärmt, wobei sich unter Abscheidung glänzender Schuppen salpetrige Dämpfe entwickeln. Durch Anrühren des nach dem Erkalten erstarrten Productes mit Weingeist lassen sich jene Schuppen isoliren und mittels der Filterpumpe absaugen. Sie bilden schneeweisse glänzende hexagonale Platten, welche bei 175° schmelzen, aber schon unterhalb dieser Temperatur sich zu zersetzen anfangen. Die Vff. werden diese Reaction genauer studiren. — Das Pikrorocellin wird durch Kochen mit conc. Natronlauge verändert: es färbt sich roth und schmilzt zu einer öligen Masse, welche noch unveränderte Substanz einschliesst. Diese rothe ölige Masse wurde nach dem Abgiessen der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser gelinde erwärmt, wobei sich der grösste Theil auflöste und nur das unangegriffene Pikrorocellin zurückblieb. Die dunkelgelbe Lösung gab mit Natronlauge einen gelblich rothen Niederschlag, mit Säuren einen fast weissen voluminösen Niederschlag, welcher sich bald zu einer plastischen Masse zusammenballte und durch Kneten in lauwarmem Wasser ausgewaschen wurde. Bei der Einwirkung von Aetznatron auf Pikrorocellin entsteht ausserdem ein flüchtiger Körper von unangenehm aromatischem Geruche. Die Vff. geben genau an, in welcher Weise die durch Natronlauge entstehenden neuen Producte am besten und sichersten erhalten werden können. Das Hauptproduct bildet grosse farblose glänzende Prismen, welche bei 154° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{24}H_{28}N_2O_3$ besitzen, in Petroleum fast unlöslich, in Aether wenig, in kochendem Benzin mässig löslich sind. Beim starken Erhitzen schmilzt der Körper dunkelgelb und verwandelt sich in Xanthorocellin. Durch Salpetersäure wird er oxydirt unter Bildung von Benzaldehyd, der bei längerer Einwirkung in Benzoësäure übergeht. — Schliesslich theilen die Vff. Versuche über physiologische Wirkung des Pikrorocellins mit. (Ann. Chem. **185**. 14.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

F. Tschaplowitz, *Wassergehalt und Quellungswasser einiger Samen*: Gerste, Roggen, Weizen, Markerbsen. (Landw. Vers.-St. **19**. 412.)

F. Tschaplowitz, Bestimmung des *spec. Gewichtes einiger Pflanzensubstanzen*: Rohfaser 1,6480 und 1,6529, Legumin 1,4772, 1,502 und 1,478 (Landw. Vers.-St. **19**. 419.)

W. Möslinger, Ueber das *ätherische Oel der Früchte von Heracleum Sphondylium* und

über die *Darstellung einiger neuen Octylverbindungen.* (Ann. Chem. **185**. 26; C.-Bl. 1876. 615.)

E. Schmidt, Ueber einige *Bestandtheile der Cubeben*: Aetherisches Oel, $C_{15}H_{24}$, und Cubebin. (Ber. Chem. Ges. **10**. 188.)

J. Piccard, Ueber *Chrysin*, *Tectochrysin* und höhere Homologe. (Vgl. 1873. 584; 1874. 534.) Nachdem Vf. in den Besitz grösserer Mengen Chrysin gekommen war, hat er neuere Versuche damit angestellt und folgende Derivate gewonnen: Methylchrysin, Aethylchrysin, Amylchrysin, Benzylchrysin. Diese Versuche werfen ein neues Licht auf die Constitution dieser Körper. (Ber. Chem. Ges. **10**. 176.)

F. Nobbe, Beobachtungen über die *Wirkungen des Spätfrostes vom* 19./20. Mai 1876 *auf die Holzgewächse.* (Landw. Vers.-St. **19**. 435.)

A. Sanson, Experimentaluntersuchungen über die *Athmung der grossen Haussäugethiere* (Pferd und Rind). Die Kohlensäureausscheidung betrug bei Pferden im Mittel von 35 Versuchen 0,535 Grm. für 100 Kgrm. Thier in 2 Minuten, bei Rindern 0,522 im Mittel von 65 Versuchen. Von Einfluss auf die Kohlensäuremenge ist die Race, das Geschlecht, das Alter und die Nahrung. Ferner zeigt sich, dass die Kohlensäureausscheidung stark arbeitender Thiere während der Ruhe nicht grösser ist als die nicht arbeitender. Endlich wurde gefunden, dass die Quantität der ausgeschiedenen Kohlensäure direct proportional der Temperatur und umgekehrt proportional dem Barometerdrucke ist. Diese beiden Factoren können sich somit ausgleichen. (J. de l'anat. et de la physiol. 1876. 166. 225; Med. C.-Bl. **15**. 133.)

R. Kobert und **H. Köhler,** Untersuchungen über die *physiologischen Wirkungen des sauerstoffhaltigen Terpentinöles.* (Med. C.-Bl. **15**. 129.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Rammelsberg, Ueber die *Zusammensetzung des Speiskobaltes* und verwandter Mineralien. (Pogg. Ann. **160**. 131.)

Ant. Bettendorff, Ueber den *Ardennit.* Nachdem Vf. eine leicht auszuführende und scharfe Trennungsmethode der Vanadinsäure von Thonerde- und Eisenoxyd aufgefunden (s. unt. S. 233), hat er einige Analysen des genannten Minerales ausgeführt. Die Resultate sind folgende:

	Probe Nr. I.	Nr. II.
Kieselsäure	27,50	27,84
Thonerde	22,76	24,22
Eisenoxyd	1,15	
Manganoxydul	30,61	26,70
Kalk	1,83	2,17
Magnesia	1,38	3,01

	Probe Nr. I.	Nr. II.
Kupfer	0,17	0,00
Vanadins.	0,53	9,20
Arsensäure	9,33	2,76
Wasser	5,13	5,01
	100,39	100,91
Spec. Gew.	3,656	3,643

Der schwankende Gehalt an Arsensäure sowohl als an Vanadinsäure deutet darauf hin, dass sich beide gegenseitig vertreten können. (Pogg. Ann. **160**. 126.)

7. Analytische Chemie.

Const. Makris, Ueber die *Stickstoffbestimmungsmethode* nach Will und Varrentrapp. Des Vfs. Versuche beziehen sich zuerst auf die Fehlerquelle, welche bei der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp in der Dissociation des Ammoniaks begründet liegt. Ein 70 Cmtr. langes Rohr wurde mit Natronkalkstücken gefüllt und durch dasselbe während des Erhitzens im Gasofen ein langsamer continuirlicher Strom von Ammoniak geleitet. Nachdem das Rohr kurze Zeit bei starker Hellrothgluth gehalten war, wurde das unter Quecksilber austretende Gas in einem kleinen Bunsen'schen Gasometer über Quecksilber, auf welchem eine einige Centimeter hohe Schicht Salzsäure sich befand, aufgesammelt; als eine hinreichende Menge von Gas über der Salzsäure sich gesammelt hatte, wurde der Versuch unterbrochen. Nachdem das Gas noch mehrere Stunden über Salzsäure gestanden hatte und jede Spur Ammoniak daraus verschwunden war, wurde eine Portion desselben in ein Absorptionsrohr übergeführt, Salzsäure und Wasserdämpfe durch eine Kalikugel beseitigt, hierauf in das Eudiometer übergeführt. Es ergab sich, dass das Gas 40,5 Theile freien Wasserstoff oder 69,6 pc. enthielt. Um eine Vorstellung zu gewinnen über die Grösse der Dissociation des Ammoniakgases bei Temperaturen, welche bei der Will- und Varrentrapp'schen Methode angewendet werden können, wurde ein zweiter Versuch in derselben Weise wie der erste angestellt Dabei wurde sowohl die Menge des übergeleiteten NH_3 bestimmt, als auch die Menge des durch Dissociation daneben gebildeten Wasserstoffs. Ueber hellroth glühenden Natronkalk wurde Ammoniakgas in langsamen Strom geleitet, bis die Luft aus demselben möglichst verdrängt war; alsdann wurde das austretende Gas in einem

Bunsen'schen Gasometer über Quecksilber, auf welches circa 50 C-C. starke Salzsäure gebracht war, aufgefangen; nachdem über der Salzsäure circa 200 C-C. Gas sich angesammelt hatten, wurde das Durchleiten unterbrochen; am folgenden Tage wurde das Gas mit einem darauf folgenden Luftstrom durch einen Kali- und Chlorcalciumapparat geleitet und zur Verbrennung des ganzen darin enthaltenen Wasserstoffs über glühendes Kupferoxyd getrieben; am anderen Ende des Verbrennungsrohrs, welches vor dem Versuche keine Spur von Wasser enthalten konnte, war ein gewogenes Chlorcalciumrohr angefügt; nach dem Ueberführen des Gases wurde noch eine halbe Stunde ein Luftstrom durch den ganzen Apparat geleitet. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs betrug 0,109 Grm. = 0,012 Grm. Wasserstoff. Das unzersetzt übergegangene und von der Salzsäure verschluckte Ammoniak wurde als Salmiak gewogen. Die Menge des letzteren betrug 7,901 Grm. = 2,215 Grm. NH_3. Die 0,012 Grm. Wasserstoff entsprechende Menge NH_3 beträgt 0,180 Grm., die ganze Menge des durchgeleiteten Ammoniaks beträgt somit 2,395 Grm. und von diesem wurden 0,180 Grm. dissociirt oder 7,5 pc.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass Dissociation des Ammoniaks bei sehr starker Erhitzung einen erheblichen Fehler bei der Will- und Varrentrapp'schen Methode bedingen kann, dessen Grösse aber nicht durch die mitgetheilten Versuche zu bemessen ist. Derselbe zeigt nur das mögliche Maximum an, da bei Anstellung desselben die möglichst günstigen Bedingungen für die Dissociation gewählt waren. Bei der Will- und Varrentrapp'schen Methode ist das Ammoniak stets durch andere Gase verdünnt und wird schon dadurch, selbst wenn man gleich stark erhitzt, die Zersetzung des Ammoniaks bedeutend verringert.

Eine andere Fehlerquelle, die ebenfalls das Resultat der Will- und Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmung verringern kann, auf welche bis jetzt noch nicht aufmerksam gemacht zu sein scheint, konnte darin liegen, dass, wenn bei Beendigung der Bestimmung Luft über den rothglühenden Natronkalk, der noch in Berührung mit Ammoniakgas ist, geleitet wird, ein Theil des Ammoniaks verbrennt. Manche Stickstoffverbindungen geben beim Erhitzen mit Natronkalk gleich beim Beginn des Erhitzens leicht den ganzen Stickstoff in Form von Ammoniak ab. Bei diesen wird der grösste Theil des Ammoniaks durch die bei der Verbrennung der Substanz entwickelten Gase aus der Röhre fortgeführt (amidartige Verbindungen); andere entwickeln beim Glühen mit Natronkalk fort und fort allmälig Ammoniak, so dass nach Aufhören der Gasentwickelung noch eine erhebliche Menge von Ammoniak in der Röhre sich aufhält. Wenn beim Ueberleiten von Luft eine Verbrennung des Ammoniaks Statt findet, so konnte dieses namentlich bei der letzten Classe von Substanzen Fehler verursachen; nun sind auch gerade bei der Analyse solcher Substanzen, welche bis zum Ende Ammoniak entwickeln, von verschiedenen Forschern erhebliche Fehler beobachtet. Es ist hier endlich noch hervorzuheben, dass das Verbrennen von Ammoniak durch Verdünnen mit anderen Gasen, nicht wie die Dissociation vermieden oder vermindert wird, weil bei der Zersetzung der meisten Substanzen durch Natronkalk brennbare Gase entwickelt werden, die bei schnellem Eintritt von Luft das Mitverbrennen von NH_3 noch begünstigen. Um diese Frage zu entscheiden, wurde folgender Versuch angestellt. Durch eine hellrothglühende Röhre mit Natronkalk wurde ein anhaltender Strom von Ammoniak geleitet, bis alle Luft aus demselben vertrieben war; hierauf wurde der Ammoniakstrom unterbrochen und Luft durch die Röhre geleitet. Das nun aus der Röhre austretende Gas wurde in einem Bunsen'schen Gasometer aufgefangen und eudiometrisch untersucht. Es ergab sich, dass der grössere Theil des Sauerstoffs der Luft verschwunden, somit zur Verbrennung von Ammoniak verbraucht worden war. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Stickstoffbestimmungsmethode nach Will und Varrentrapp unter Umständen mit 2 Fehlerquellen behaftet sein kann, doch theilt Vf. weitere Versuche mit, welche zeigen, dass unter Einhaltung gewisser Cautelen und mit einer kleinen Abänderung des Verfahrens hinreichend genaue Werthe auch für diejenigen Substanzen erhalten werden können, deren Analyse nach dem nicht modificirten Verfahren allerdings zu recht fehlerhaften Resultaten führen würde. Diese Cautelen bestehen darin, dass man die Röhre nur bis zur Dunkelrothgluth erhitzt und das Ammoniak in hinreichend verdünntem Zustande mit dem glühenden Natron in Berührung bringt. Zu letzterem Zwecke bringt man in den hinteren Theil des Rohres 0,3 Grm. ammoniakfreien Zucker mit der 20fachen Menge Natronkalkpulver gemischt, hierauf eine 12 Cmtr. lange Schicht gekörnten Natronkalk, dann eine 3 Cmtr. lange Schicht gepulverten Natronkalk, hierauf die Mischung der Substanz (ca. 0,2 Grm.) mit 0,3 Grm. Zucker und gepulvertem Natronkalk und hierauf endlich eine Schicht gekörnten Natronkalk, zuletzt einen Asbestpfropfen. Man erhitzt zuerst die vordere Schicht des reinen Natronkalks zum Dunkelrothglühen, dann die Schicht Natronkalk zwischen der am Ende befindlichen Zuckernatronkalkmischung, dann die Substanz, und zwar so, dass ein continuirlicher langsamer Gasstrom erhalten wird. Hört die Entwicklung auf, so wird schliesslich die Zuckernatronkalkmischung erhitzt und durch die daraus entwickelten Gase der Rest des Ammoniaks aus der Röhre ausgetrieben. Durch die letztere Vorsichtsmaassregel ver-

meidet man die Fehlerquelle, welche in der Verbrennung des Ammoniaks begründet liegt. (Ann. Chem. **184**. 371.)

H. W. Vogel, Ueber die *Purpurin - Thonerde - Magnesiareaction*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 157.)

F. v. Lepel, Ueber den *Nachweis der Magnesia* mit Hülfe des Spektroskopes. (Ber. Chem Ges. **10**. 159.)

Anton Bettendorff, Ueber die *Trennung der Vanadinsäure von Thonerde und Eisenoxyd*. Dieselbe beruht auf folgender Thatsache. Wird eine Lösung der beiden Stoffe mit Ammon versetzt, so fällt gelbe vanadsaure Thonerde, ein Ueberschuss von Ammon entzieht ihr die Vanadsäure nicht. Fügt man zu der gelben Fällung phosphorsaures Ammon, so wird nach Erwärmung auf dem Wasserbade der gelbe Niederschlag rein weiss und die Flüssigkeit enthält vanadsaures Ammon. Die vanadsaure Thonerde hat sich mit dem phosphorsauren Ammon vollständig zu phosphorsaurer Thonerde und löslichem vanadsauren Ammon umgesetzt. Auch bei Gegenwart von Eisenoxyd findet diese Umsetzung statt. Die phosphorsaure Thonerde bildet einen schleimigen Niederschlag, der sich rasch absetzt, aber nicht auf dem Filtrum auswaschen lässt. Man muss ihn durch Decantiren reinigen und das Absetzen durch jeweiligen Zusatz einiger Tropfen Chlorammonlösung befördern. (Pogg. Ann **160**. 126.)

S. Kern, Ueber die *Berechnung des procentischen Kohlenstoffgehaltes im Eisen und Stahl* aus den Ergebnissen der Eggertz'schen colorimetrischen Methode. (Chem. N. **35**. 17.)

8. Technische Chemie.

E. Fremy und **Clémandot**, Ueber das *Irisiren des Glases*. Bekanntlich bedeckt sich das Glas unter gewissen Einschlüssen, welche seine Zersetzung bewirken, an der Oberfläche mit dünnen Blättchen und wird dadurch irisirend. Die Vff. haben diese Erscheinung künstlich hervorzurufen versucht und es ist ihnen in der That gelungen. Sie theilen vorläufig mit, dass sie Wasser, welches 15 p. c. Salzsäure enthält, unter höherem Druck und höherer Temperatur auf das Glas einwirken lassen. (C. r. **84**. 209.)

Ein neues Verfahren der photographischen Vergrösserung,

von

Wilh. Gintl.

Wer jemals in der Lage war, Vergrösserungen in der Solarkammer ausführen zu müssen, wird das Missliche dieser Arbeiten empfunden haben. Die Abhängigkeit vom Sonnenscheine, die es durch den grössten Theil der Winterszeit ganz unmöglich macht, eine Vergrösserung auszuführen; das Wechseln der Lichtstärke an Tagen, wo der Himmel nicht völlig wolkenfrei ist, und die selbst an sonnenhellen Tagen und zur Zeit des Activitätsmaximums relativ lange Dauer der Exposition, namentlich für Bilder von grösseren Dimensionen, sind Uebelstände, welche das Geschäft der photographischen Vergrösserung sehr erschweren und es begreiflich erscheinen lassen, dass verhältnissmässig wenige der ausübenden Photographen diesen Zweig der photographischen Praxis cultiviren. Zu dem kommt noch, dass die Erhaltung der constanten Strahlenrichtung, wenn man sich nicht kostspieliger Heliostaten bedienen will, nicht so vollkommen gelingt, als es erforderlich ist, um vollständig scharfe Contourirungen zu bekommen, und es ist daher erklärlich, dass die Herstellung photographischer Vergrösserungen von Landschaften oder Architekturobjecten ganz besondere Schwierigkeiten bereiten muss. Man war darum in den betreffenden Kreisen schon lange bemüht, an dem photographischen Vergrösserungsverfahren Verbesserungen einzuführen. Als solche sind zunächst die Anwendung des, wenn ich nicht irre, zuerst von Th. Sutton (Phot. Soc. Journ. 1855. 178 und 197) angeregten Hervorrufungsverfahrens anzusehen, welches sowohl von Monckhofen (vergl. Vogl's Photographische Mittheilungen 1870. **6**. 205), als auch von Harnecker (Vogl's Photographische Mittheil. 1870. **6**. 262; 1871. **7**. 221) und von Schwarz (Vogl's Photographische Mittheilungen 1871. **7**. 29) praktisch verwendet

und empfohlen wurde, während man andererseits durch Anwendung der indirecten Vergrösserungsmethode (Herstellung eines Diapositivs, Vergrösserung desselben u. Beschaffung eines vergrösserten Negativs) den Uebelständen der relativ langen Exposition auszuweichen suchte.

Eine andere Verbesserung suchte man dadurch einzuführen, dass man, um sich so von den Launen des Himmels unabhängig zu stellen, künstliches Licht anwendete. So hat namentlich das Titan-Magnesia-Licht (Monckhofen), dann das Magnesia-Kalklicht (Harnecker) und das Dolomitlicht (Monckhofen), endlich das von T. Rainer empfohlene, durch Verbrennen von Schwefel in schmelzendem Salpeter resultirende Licht hier und da Anwendung gefunden. Alle diese mehr oder weniger beachtenswerthen Verfahrungsarten leiden indess an nicht unwesentlichen Mängeln.

Was zunächst den erwähnten directen Vergrösserungsprocess mit Hervorrufung anbelangt, so liegt in dem Operiren mit nassem Papiere eine neuerliche Quelle verschiedener Unannehmlichkeiten, die indess namentlich da, wo künstliches Licht von Lichtquellen wie die genannten angewendet werden soll, wegen des relativ geringen Actinismus desselben geduldet werden müssen, wenn man nicht wieder auf lange Expositionszeiten hinauskommen will. Ueberdies leidet dieser Process, auf Roh- od. Tapiocapapier ausgeführt, an dem Mangel, dass er matte und todte Bilder liefert, welche das Publikum nicht liebt, sowie dass es, selbst bei Anwendung der Goldtonung, meist nicht gelingt, jenen angenehm warmen Ton in denselben zu erzielen, der den directen Drucken auf Albuminpapier eigenthümlich ist und welchen das Publikum fordert. Ebenso unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die indirecte Vergrösserung wegen des Hantirens mit grossen Negativen bei Herstellung lebensgrosser Bilder nicht bequem ist, so vortheilhaft dieses Verfahren auch sonst in Hinsicht auf Vollendung der erzielten Vergrösserungen sein mag.

Es dürfte darum von allgemeinerem Interesse sein, wenn ich im Folgenden ein Verfahren mittheile, welches der durch seine Leistungen auf dem Gebiete der ausübenden Photographie rühmlichst bekannte Photograph Hr. W. Winter in Prag in Anwendung gebracht hat, bei dessen Ausbildung ich im Vereine mit Hrn. Jos. Schubert mitzuwirken das Vergnügen hatte. Das Winter'sche Verfahren unterscheidet sich zunächst von den übrigen bisher in Verwendung gekommenen Verfahrungsarten durch die Anwendung des elektrischen Lichtes. Vor der endgültigen Wahl dieser Lichtquelle schien es erforderlich, den relativen Actinismus der verschiedenen künstlichen Lichter zu prüfen. Es wurde sowohl das Magnesia-Kalklicht, als auch das durch Verbrennen des Schwefels in schmelzendem Salpeter erzeugte u. das elektrische Licht, dann aber auch das durch Verbrennen von Phosphor im Sauerstoffe resultirende Licht, sowie jenes, welches durch Verbrennung des Schwefelkohlenstoff-Stickoxydgemenges erhalten werden kann, endlich das Magnesiumlicht in den Kreis der Untersuchung gezogen, obwohl eine praktische Verwendbarkeit der letztgenannten Lichtquellen, wie begreiflich, von vornherein nicht angenommen werden konnte. Das Resultat dieser unter Einhaltung völlig gleicher Verhältnisse durchgeführten Versuche fiel entschieden zu Gunsten des elektrischen Lichtes aus und konnte bei den in meinem Laboratorium angestellten Versuchen, bei welchen ein Dubosque'scher Regulator mit nicht imprägnirten Retortenkohlenspitzen angewendet wurde, bei dem Strome von 50 mittelgrossen Zinkkohlen-Elementen, von einem halbharten Negative von 10×8 Cmtr. ein lebensgrosses Bild durch eine 1 Minute währende Exposition in allen Details durchgearbeitet erhalten werden; während bei Anwendung des Kalk-Magnesialichtes, bei gleicher Entfernung vom Objective, selbst eine $^1/_2$ stündige Exposition, bei Anwendung des Schwefel-Salpeterlichtes eine $^3/_4$ stünd. Exposition nur unterexponirte Bilder gab. Das zur Aufnahme des Bildes dienende Papier war (Dresdener) Arrow-root-Papier, chlor-jod-bromirt u. auf schwach saurem Silberbade (Citronensäure) sensibilirt. Es war 4 bis 5 Stndn. vor der Exposition

gesilbert und wurde völlig trocken exponirt. Nach vollendeter Exposition, nach welcher die tiefsten Schatten schwach ancopirt erschienen, wurde mit Pyrogallussäure entwickelt.

Aus diesem im Mai v. J. gemachten Anfängen entwickelte sich allmälig das Verfahren, wie es WINTER jetzt anwendet. Als Lichtquelle dient, um der Lästigkeit der Arbeit mit galvanischen Batterien zu entgehen, ein dynamo-elektrischer Apparat von SIEMENS und HALSKE in Berlin. Das Vergrösserungsatelier ist zu diesem Ende durch eine Bretterscheidewand in zwei Räume abgetheilt; in dem kleineren derselben findet sich der dynamo-elektrische Apparat auf Steinfundament befestigt, der durch eine in einem besonderen Maschinenhause aufgestellte Dampfmaschine mittels Riementransmission seinen Antrieb erhält. Für volle Lichtstärke consumirt der Apparat nahezu 2 Pferdekr. In der Scheidewand ist eine Doppelcondensatorlinse eingesetzt, in deren Brennpunkte die Kohlenspitzen der elektrischen Lampe (mit Selbstregulirung) stationirt sind. Das durch diese Anordnung resultirende Bündel paralleler Strahlen fällt hinter der Scheidewand, also in dem eigentlichen Arbeitsraume, auf das zur Linsenebene parallel gestellte Negativ, und das Bild desselben wird mittels eines Orthoskopes (40 Linien) auf den auf Schienen beweglichen Schirm projicirt, welcher mit dem empfindlichen Papiere bespannt ist. Bei regelmässigem Gange der Maschine bleibt das Licht in Bezug auf seine Intensität und seinen Actinismus völlig unverändert, und beträgt die Expositionsdauer für normale Verhältnisse je nach der beabsichtigten Grösse des Bildes und der hiervon abhängigen Entfernung des Schirmes vom Objective 1 bis 5 Minuten — gute, nicht zu undurchsichtige Negative vorausgesetzt. Das für die Aufnahmen der vergrösserten Bilder verwendete Papier ist Dresdener Rohpapier, mit einer Lösung von Chlorammonium, Brom- und Jodsalz in dem Verhältnisse von 1:3:1 Molekülen der betreffenden Verbindungen, entweder unter Mitverwendung von Albumin oder ohne dieses präparirt und auf einer schwach sauren Silbernitratlösung von gewöhnlicher Concentration sensibilirt. Das Papier wird trocken verwendet, und zwar wird der ganze, für die Arbeit eines Tages erforderliche Bedarf am Morgen des Tages vorbereitet. Nach genügend langer Dauer der Exposition erscheinen auf dem Papiere selbst die feineren Details schwach ancopirt. Die exponirt gewesenen Blätter werden sodann in die in einer Schale vorbereitete Hervorrufungsflüssigkeit gebracht; als solche wird eine schwach citronensaure Gallussäurelösung (1:1000) verwendet. Das Hervorrufen wird so lange fortgesetzt, bis das Bild kräftig und in allen Details gekommen ist. Sodann wird mit Wasser gewaschen und in einer Tonungsfixage getont und fixirt. Die so erzielten Vergrösserungen stehen den in der Solarkammer durch directes Copiren erzeugten nicht nur nicht im Mindesten nach, sondern übertreffen diese sowohl in Bezug auf Wärme des Tones, als insbesondere auch in Bezug auf Schärfe der Contourirung.

Mit der beschriebenen Einrichtung liefert WINTER dermal 25 bis 30 Vergrösserungen pro Tag — eine Leistung, die wohl bisher bei keiner Vergrösserungsmethode mit künstlichem Lichte erreicht worden ist, und welche ihn in den Stand setzt, Vergrösserungen von Seitens auswärtiger Photographen eingesendeten Negativen jeder Zeit binnen wenigen Stunden fertig zu stellen, so dass der Besteller meist mit Postwendung in den Besitz der bestellten Vergrösserung gelangt, ein Vortheil, der es dem ausübenden Photographen ermöglicht, Aufträge auf Vergrösserungen zu übernehmen, selbst wenn er, was ja grösstentheils der Fall ist, nicht in der Lage wäre, diese selbst herzustellen. Ganz eminente Vortheile gewährt dieses Verfahren in Bezug auf Anfertigung von Gruppenbildern in grösserem Formate, die bei directer Aufnahme, abgesehen davon, dass nicht jeder Photograph im Besitze entsprechend grosser Objective ist, selbst mit dem besten Instrumente wegen der relativ längeren Dauer der Exposition und der hierbei unvermeidlichen Unruhe eines oder des anderen Theilnehmers selten vorwurfsfrei ausfallen, während sie sich auf 10×10 Cmtr.-Platten

leicht fehlerfrei erhalten lassen und bei der Vergrösserung ebenso fehlerfreie Bilder in beliebig grösserem Formate liefern.

Augenblicklich ist WINTER mit ausgedehnten Versuchen beschäftigt, ein entsprechend modificirtes Verfahren zur Herstellung von photographischen Vergrösserungen auf verschiedenen Geweben in Anwendung zu bringen, und die Resultate der bisherigen Versuche haben gezeigt, dass auf diesem Wege sich nicht nur herrliche Imitationen von Gobbelins, sondern namentlich auch Vorwürfe für Landschafts- und Portraitmaler in überraschend schöner Weise herstellen lassen werden. Ich werde seiner Zeit über die Erfolge dieser Versuche ausführlicher berichten. (Pol. Journ. **223.** 527; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die quantitative Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Stabeisen; von BOUSSINGAULT. Vf. hat verschiedene hierzu vorgeschlagene Methoden geprüft und berichtet über die Resultate seiner Prüfung. Die *Bestimmung des Phosphors mittels Ceriumsalz* beruht auf der Unlöslichkeit des phosphors. Ceroxyds in Salpetersäure. 5 Grm. des gekohlten Eisens werden in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft geglüht, das erhaltene fein geriebene Oxyd mit 25 Grm. reinen kohlensaurem Natron 20 Minuten lang geschmolzen, die Schmelze in Wasser aufgelöst, filtrirt, das alkalische Filtrat mit Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaction und dann mit einer ganz frisch bereiteten Lösung von salpetersaurem Ceroxydammoniak versetzt. Der Niederschlag des phosphorsauren Ceroxyds wird auf einem kleinen Filter gesammelt; man wäscht ihn gut aus und löst ihn in 7—8 C-C. einer gesättigten Oxalsäurelösung, indem man die durch das Filter gegangene Flüssigkeit wiederholt auf das letztere zurückbringt und den auf dem Filter entstandenen Niederschlag von oxalsaurem Ceroxydmittels eines Federbartes entfernt. Diesen Niederschlag wäscht man mit 10 C-C. Wasser aus; das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat übersättigt man mit Ammoniak, setzt eine Chlormagnesiumlösung hinzu und lässt einige Stunden lang ruhig stehen. Das ausgeschiedene, etwas Kieselsäure und oxalsaure Magnesia enthaltende Ammoniak-Magnesiaphosphat wird auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht; das dadurch erhaltene Pyrophosphat löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, verdampft zur Trockne, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, nimmt den Rückstand mit 10 C-C. Wasser auf, welche mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt sind, sammelt die Kieselsäure auf einem Filter, wäscht sie mit 3 bis 4 C-C. Wasser aus und versetzt die von der Kieselsäure durch Abfiltriren befreite Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak. Man erhält auf diese Weise reines Ammoniak-Magnesiaphosphat, welches, auf einem Filter gesammelt und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst, nach dem Trocknen und Glühen das Pyrophosphat giebt, aus dessen Phosphorsäuregehalt die Menge des im untersuchten Metalle vorhandenen Phosphors berechnet wird. Dieses Verfahren giebt zwar gute Resultate, beansprucht aber viel Zeit; durch das Vorhandensein von Silicium im Eisen wird es complicirt, während die Beseitigung der Kieselsäure um so nothwendiger ist, als der Gehalt der Proben an Silicium ihren Phosphorgehalt gemeiniglich übersteigt.

Das salpetersaure Ceroxyd-Ammoniak ist ein ganz ausgezeichnetes Reagens zur Trennung der Phosphorsäure von der grossen Menge Eisen, mit welcher die letztere in der Auflösung eines kohlenstoffhaltigen Eisens gemengt ist, und diese Trennung bleibt, sofern die Phosphorsäure an eine alkalische Base gebunden wird, für eine genaue Phosphorbestimmung unerlässlich. Wird dieser Bedingung nicht entsprochen, so lässt sich das Ceriumsalz nur als qualitatives Reagens auf Phosphor, nicht aber zu dessen quantitativer Bestimmung benutzen. Es hat hauptsächlich als Mittel zur Concentration der Phosphorsäure Werth für die Mineralanalyse.

Bestimmung des Phosphors nach einer Abänderung des Eggertz'schen Verfahrens. Bekanntlich zeigt der durch molybdänsaures Ammoniak in einer Phosphorsäure enthaltenden Eisenlösung hervorgerufene Niederschlag unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln, namentlich bei der Bereitung des Reagens, eine constante Zusammensetzung. Nach EGGERTZ' Angabe digerirt man 1 Gew.-Thl. Molybdänsäure bei + 16° mit 4 Gew.-Thl. Ammoniakflüssigkeit von 0,95 spec. Gew., filtrirt und setzt die Lösung tropfenweise zu 15 Gew.-Thl. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. — 1 C-C. dieser Flüssigkeit enthält 0,06 Grm. Molybdänsäure.

EGGERTZ löst von dem zu untersuchenden Metall 1 Grm. in 12 C-C. Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand in einem Gemisch von 2 C-C. Salpetersäure und 2 C-C. Chlorwasserstoffsäure auf, setzt 4 C-C. Wasser hinzu, filtrirt und wäscht vorsichtig mit so viel Wasser aus, dass er im Ganzen nur 15 bis 20 C-C. Flüssigkeit erhält, die er dann mit 2 C-C. Molybdänflüssigkeit versetzt. Das Ganze lässt er unter zeitweiligem Umrühren drei Stunden lang bei 40° dige-

riren, sammelt hierauf den Niederschlag auf einem tarirten Filter, wäscht ihn mit schwach salpetersaurem Wasser aus, trocknet und wägt. 100 Grm. des trocknen Niederschlags entsprechen 1,63 Grm. Phosphor. Dieses Verfahren giebt indessen nicht immer übereinstimmende Resultate; die in einem und demselben Stabeisen und Stahl gefundenen Phosphormengen zeigten oft ziemlich bedeutende Differenzen, und mehrfach ist es auch vorgekommen, dass das Reagens in Eisenlösungen mit nachweisbarem Phosphorgehalte einen Niederschlag gar nicht hervorbrachte — wahrscheinlich in Folge davon, dass in Gegenwart geringer Phosphorsäuremengen sehr bedeutende Quantitäten Eisen vorhanden sind. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes suchte A. Müntz, Vfs. Assistent, das Eisen durch Bindung der Phosphorsäure an Natron zu eliminiren, und es gelang ihm, das Verfahren zur Bestimmung des an Eisen gebundenen Phosphors mit Anwendung der Molybdänflüssigkeit so abzuändern, dass dasselbe zu constanten Ergebnissen führt. Man verfährt dabei in folgender Weise: Man behandelt 1 Grm. Stahl u. s. w. in einer Platinschale mit einem Gemisch aus 15 C-C. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und 15 C-C. Wasser, dampft nach vollständig erfolgter Auflösung zur Trockne und erhitzt zu dunkler Rothgluth. Das erhaltene Eisenoxyd wird im Achatmörser fein zerrieben und mit 1 Grm. trocknem, reinem kohlensauren Natron innigst gemengt, dann in dieselbe Platinschale zurückgebracht, bei Hellrothgluth eingeschmolzen, unter fleissigem Umrühren mit einem starken Platindrahte mindestens 20 Minuten lang im Flusse erhalten, nach dem Erkalten gepulvert und mit kochendem Wasser behandelt. Das den gesammten Phosphor in Form von Natronphosphat enthaltende Filtrat (das Eisen ist vollständig ausgeschieden) wird mit Salpetersäure bis zu deutlich saurer Reaction versetzt und behufs der Abscheidung vorhandener Kieselsäure zur Trockne verdampft, worauf man den Rückstand mit 50 C-C. Wasser behandelt, welches 0,5 Proc. Salpetersäure enthält, dann filtrirt und mit möglichst wenig Wasser auswäscht.

Schliesslich wird das Filtrat mit 2 C.-C. der nach Eggertz' Vorschrift bereiteten Molybdänflüssigkeit versetzt; bald scheidet sich der gelbe Niederschlag aus, worauf man umrührt und einige Stunden bei mässiger Wärme ruhig stehen lässt. Sobald die Flüssigkeit sich geklärt hat, fügt man derselben noch 1 C.-C. Molybdat hinzu, um zu sehen, ob sich kein Niederschlag ausscheidet. Durch Erwärmen bis auf 50—60° wird die Fällung vollendet. Nach 12 Stdn. sammelt man den Niederschlag auf einem kleinen Doppelfilter, von dem das eine zur Tara des anderen dient, indem man die an den Gefässwandungen anhaftenden Antheile mit einem Federbarte ablöst und mit Wasser, welches 1 p. c. Salpetersäure enthält, auf das Filter spült und auswäscht; hierauf trocknet man bei mässiger Wärme (unter 100°) und wägt. 100 Thle. Niederschlag entsprechen 1,63 Thln. Phosphor. (Vgl. Uelsmann 1876. 119.)

Zuweilen scheidet sich indessen der Niederschlag von Phosphormolybdat sehr langsam aus, so dass man die Flüssigkeiten mehrere Stunden lang bei 60° stehen lassen muss: in diesem Falle kann gleichzeitig eine geringe Menge von Molybdänsäure ausgefällt werden und das Gewicht des Niederschlages erhöhen. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes stellte Müntz eine sauere Molybdänflüssigkeit, aus welcher auf längere Einwirkung von Wärme sich nichts mehr ausscheidet, in der Weise dar, dass das in einer verschlossenen Flasche enthaltene Eggertz'sche Reagens 48 Stdn. lang der Einwirkung einer Temperatur von 100° ausgesetzt wurde, worauf sich $^3/_4$ der Molybdänsäure ausschieden; bei Anwendung einer so behandelten Flüssigkeit ist man vor jeder Gewichtszunahme des gefällten Phosphormolybdates durch freie Molybdänsäure gesichert. Da jedoch diese Flüssigkeit an Molybdänsäure um das Vierfache ärmer ist als das normale Reagens, so muss man auch eine vierfache Menge desselben anwenden. Auf diese Weise erhält man sehr befriedigende Resultate. (Ann. Chim. Phys. [5] **5**. 178; Pol. J. **223**. 72.)

Technische Notizen.

Ueber das Beizen und Verzinnen von Gegenständen aus Eisen- oder Stahlblech von einem erfahrenen Praktiker zusammengestellt. (Schluss aus vor. Nr.) — Nach der dort beschriebenen Operation des Verzinnens nimmt man den zu verzinnenden Gegenstand aus dem Wasser mit einer langen passenden Zange, benetzt denselben gut mit Löthwasser und fährt sofort langsam und vorsichtig in den Verzinnkessel ein, taucht ihn allmälig ganz unter, fährt schnell wieder heraus, damit nicht viel von der schwarzen Schicht hängen bleibt, und schreckt denselben sofort in kaltem Wasser ab, welches sich in einem neben dem Verzinnkessel stehenden Behälter befinden muss. Der so verzinnte Gegenstand ist von Farbe sehr matt und unansehnlich, jedoch vom Zinn überall angegriffen und bedeckt. In diesem Zustande kommt der Gegenstand in den Kessel Nr. 2. Derselbe hat auf dem Zinnspiegel eine zollstarke Schicht von gelbem Palmfett. Das Stück wird schnell eingetaucht und wieder herausgenommen, worauf es einen schöneren Glanz bekommt, da dieses Fett die noch am Gegenstande haftende Säure entfernt; endlich kommt er in den Verzinnkessel Nr. 3., welcher eine Fettschicht von $^1/_2$ Pfund Unschlitt an der Oberfläche besitzen muss. In diesem Kessel wird der Gegenstand zum letzten Male gebadet, wobei besonders darauf geachtet werden muss, dass beim Herausziehen dem Gegenstande eine günstige Lage gegeben werde, damit das flüssige Zinn gut abtropfen kann; man hilft mit heissen Eisenkolben oder verzinnten Platten,

welche immer zur Hand sein müssen nach. Schliesslich wird mittels Kleie der verzinnte Gegenstand entfettet und geputzt.

Schlussbemerkungen. Für alle drei Kessel ist reines Lammzinn erforderlich. Sorgfältig ist die Heizung zu beachten, damit das Zinn nicht zu heiss wird, wodurch sehr leicht das Fett an der Oberfläche sich entzünden könnte; weiter ist ein gut schliessender Deckel, um die Flamme des brennenden Fettes sofort zu ersticken, unbedingt geboten. Bei längeren Pausen muss das Fett vom Kessel abgehoben, und erst wenn wieder verzinnt wird, dasselbe wieder aufgefüllt werden. Man soll nie das gebrauchte Fett ganz durch neues ersetzen, sondern immer das alte durch neues aufbessern, weil neues Fett im Anfange auf der Verzinnung gern Flecke zurücklässt, die schwierig zu entfernen sind. Noch ist schliesslich zu bemerken, dass das Verfahren, wie dies mit dem Kessel Nr. 1 beschrieben, in grösseren Verzinnungs-Anstalten nicht mehr angewandt wird, sondern der Kessel Nr. 1 hat eine dicke Lage Colophonium, und die Gegenstände werden in demselben untergetaucht und so lange im Kessel belassen, bis das Zinn überall angegriffen hat. Diese Methode geht langsamer von Statten. Die Verzinnung wird nicht so schön, wenn man bei Kessel Nr. 1 Zeit sparen will, soll aber nach Aussagen von anderen Fachmännern dauerhafter sein. (D. Metallarb. 1876, 463; Pol. Notizbl. 32. 3.)

Kosten der Beleuchtung mit Leuchtgas und mit Petroleum, von E. Ledig. Eine Petroleumflamme, gebrannt auf einer Lampe mit flachem Dochte von 31 Mmtr. Breite, 2 Mmtr. Dicke und ca. 80 Mmtr. Saughöhe consumirt pro Stunde bei normal brennender Flamme 38,5 Grm. und erzeugt dabei eine Leuchtkraft von 11,5 Kerzen. Ein nicht allzu geringwerthiges Leuchtgas giebt bei einem stündlichen Consum von 142 Lit. = 5 Cubikf. engl. im 32° Argandbrenner eine Leuchtkraft von 15 Kerzen. Zur Messung der Lichtstärke wurde eine Wallrathkerze, deren 12 auf 1 Kilo gehen, bei einer Flammenhöhe von 44,5 Mmtr. = $1^3/_4''$ engl. und ein gewöhnliches Bunsen'sches Photometer mit verschiebbarem Diaphragma verwendet. Das spec. Gew. des Petroleums betrug 0.780. Nach diesen Versuchsresultaten sind daher für Beleuchtungszwecke gleichwerthig:

142 Lit. Gas	mit	50,2 Grm.	Petroleum
oder 1000 Lit. Gas=1 Cubmtr. Gas	„	353,5 „	„
„ 2829 Lit. Gas	„	1000 „	„

In Geld ausgedrückt:

	Es kosten 50,2 Grm. Petroleum Pf.	Wenn kosten 1 Lit. Pf.	Wenn kosten 1 Kil. Petroleum Pf.
Wenn 1 Cubmtr. Gas 24 Pf. kostet so kosten 142 Lit. Gas = 3,4 Pf.	1,93	30	38,5
	2,57	40	51,3
	3,22	50	64,1
($^1/_1$ des Gaspreises)	3,40	52,8	67,7
Wenn 1 Cubmtr. Gas 20 Pf. kostet so kosten 142 Lit. Gas = 2,84 Pf.	2,26	35	44,8
($^1/_1$ des Gaspreises)	2,84	44,1	56,6
Wenn 1 Cubmtr. Gas 16 Pf. kostet so kosten 142 Lit. Gas = 2,27 Pf.			
($^1/_1$ des Gaspreises)	2,27	35,3	45,3

Man sieht hieraus, dass bei den gegenwärtigen verhältnissmässig billigen Petroleumpreisen (durchschnittlich 45 Pf. pro 1 Kil.) das Petroleum dem Leuchtgase allerdings eine ganz empfindliche Concurrenz bereiten kann, indem erst bei dem billigen Gaspreise von 16 Pf. pro 1 Cubmtr. die Beleuchtung mit Gas sich ebenso wohlfeil stellt wie die Petroleumbeleuchtung.

Für einen Gaspreis von 24 Pf. pro 1 Cubmtr. tritt dieser Gleichgewichtszustand erst ein bei einem Petroleumpreise von 67,7 Pf. pro 1 Kil., für einen Preis von 20 Pf. pro 1 Cubmtr. Gas bei einem Petroleumpreise von 56,6 Pf. pro 1 Kil. Etwas günstiger für das Leuchtgas gestalten sich die Resultate, wenn man den bei der Beleuchtung mit Petroleum sich nöthig machenden Aufwand an Arbeit für Abwartung und Putzen der Lampen, den Bruch von Cylindern und Lampengefässen und Verluste an Brennmaterial beim Füllen der Lampen berücksichtigt.

Nach Marx (Journ. f. Gasbeleuchtung 1863. 16) giebt eine Petroleumlampe mit flachem Dochte von 11 Mmtr. Breite und einem stündlichen Consum von 15,1 Grm. eine Leuchtkraft von 3,2 Kerzen, während für Gas bei 4,5 Cubikf. engl. stündlichem Consum 10 Kerzen Leuchtkraft angenommen sind. Hiernach stellen sich 142 Lit. Gas gleichwerthig mit 52,4 Grm. Petroleum, ein mit den vorstehenden Versuchen annähernd übereinstimmendes Resultat. (D. Ind.-Ztg. 1877. 83.)

Kosten der Heizung mit Leuchtgas und mit Petroleum, von Schenkel. 1 Lit. Wasser wird von 10° bis auf 100° C. erhitzt in 18—20 Minuten

durch 31 Lit. Gas mit dreistrahligem Bunsen'schen Brenner	oder	durch 20 Grm. Petroleum mit Flachdochtbrenner von 68 Mmtr. Breite

Es sind also für Heizung gleichwerthig:

	31 Lit. Gas mit	20 Grm. Petroleum
oder	1000 „ „ „	636 „ „
oder	1580 „ „ „	1000 „ „

In Geld ausgedrückt:

Wenn 1 Cubmtr. Gas 24 Pf. kostet so kosten 31 Lit. Gas = 0,74 Pf.	Es kosten 20 Grm. Petroleum Pf.	Wenn kostet 1 Lit. Petroleum Pf.
(1/1 des Gaspreises)	0,76	30
	1,02	40
	1,27	50
(das Doppelte des Gaspreises)	1,53	60
	1,76	70
	2,04	80
(das Dreifache des Gaspreises)	2,30	90
Wenn 1 Cubmtr. Gas 20 Pf. kostet so kosten 31 Lit. Gas = 0,62 Pf		
(gleicher Gaspreis)	0,63	25
(doppelter Gaspreis)	1,27	50
(dreifacher Gaspreis)	1,90	75
Wenn 1 Cubmtr. Gas 16 Pf. kostet so kosten 31 Lit. Gas = 0,5 Pf.		
(gleicher Gaspreis)	0,51	20
(doppelter Gaspreis)	1,02	40
(dreifacher Gaspreis)	1,53	60
(vierfacher Gaspreis)	2,04	80

Hiernach ist die Heizung mit Petroleum schon bei mittleren Petroleumpreisen doppelt bis dreifach so theuer als die Gasheizung. Beiläufig sei bemerkt, dass zum Erhitzen von 1 Lit. Wasse von 10° auf 100° C. 20 Grm. Spiritus von 84 p. c. nöthig sind. (D. Ind.-Ztg. 1877. 42.

Vulcanisirtes Fasermaterial. Ein Ersatz des Kautschuks in allen seinen elastischen Functionen, Ersatz des Hartgummis, des Leders, Frictionsmetalls und aller dieser mehr oder weniger kostspieligen Substanzen ist endlich gefunden und der Welt zur Bewunderung in Philadelphia ausgestellt. Aus „vegetabilischer Faser wird durch intensiv chemische Behandlung mit gewissen Metallsalzen" dieser Stoff gewonnen, der sowohl weich als hart, steif oder biegsam hergestellt werden kann und den verschiedensten Functionen dienen soll. Zum Beweis dessen hat die „Vulcanized Fibre Company" in Wilmington (Del. Amerika) eine Unzahl daraus verfertigter Artikel ausgestellt, Schuhzeug, Pferdegeschirr, Koffer und Aehnliches im Lederpavillon, Kreuzkopfbeilagen, Unterlagscheiben und Zapfenlager in der Maschinenhalle. Interessant ist die Herstellung der letztern. Der dazu verwendete Stoff wird in Grössen von 10—40 Mmtr. innerem Durchmesser zu Röhren gewalzt mit genau glatter Oberfläche und braucht nur abgeschnitten und eventuell getheilt zu werden, um das Lager fertig zu haben. Dieses Lager braucht um die Hälfte weniger Oel als jedes andere, da es kein Oel absorbirt (was also Metalllager zu thun scheinen!); auch kann diese Substanz den meisten Säuren gefahrlos ausgesetzt werden, und nur einen Feind hat sie — das Wasser, was allerdings dem Besitzer derartigen Schuhzeuges weniger erwünscht sein dürfte als die Gewissheit, ungestört in Schwefelsäure spazieren gehen zu können. (Pol. J. **222.** 587.)

Ueber Bilifuscin, von Arth. Simony. Unter dem Namen Bilifuscin sind zwei Mal Gallenfarbstoffe beschrieben worden. Einmal von Brücke (Allgem. Wiener medic. Zeitg., 1859. 335), das andere Mal von Staedeler (Ann. **132.** 323). Brücke giebt ausdrücklich an, dass der von ihm dargestellte Farbstoff die Gmelin'sche Reaction nicht gab, Staedeler dagegen, dass er solche von seinen Bilifuscin erhielt. Beide Farbstoffe scheinen also wesentlich von einander verschieden gewesen zu sein. Was Vf. im Folgenden zu sagen hat, bezieht sich auf das Bilifuscin Brücke's. Zur Darstellung desselben wurden alte, mit Chloroform bereits völlig erschöpfte Leichengallen verwendet, welche durch geraume Zeit in einer wohlverschlossenen Glasflasche auf-

bewahrt gewesen waren. Es wurde die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte und filtrirte Galle mit Essigsäure schwach angesäuert, der in groben Flocken sich abscheidende Schleim, der den grössten Theil der Farbstoffe mit sich riss, abfiltrirt, mit schwach angesäuertem Wasser andauernd gewaschen und endlich mit starkem Alkohol extrahirt. Es ergab sich eine tief schwarzbraune Lösung, aus welcher sich nach Abdestiliren des Alkohols eine harzige, schwarze Masse abschied, die fest an die Glaswand adhärirte und mit Wasser gewaschen werden konnte. Diese enthielt nun das Bilifuscin, ausserdem noch Gallensäure und vielleicht andere Gallenfarbstoffe. Die Gallensäuren wurden durch wiederholtes Auskochen mit Wasser zum grössten Theile entfernt. Der Rest wurde weggebracht durch Lösen in möglichst wenig Alkohol und Zusatz von viel Aether, wodurch sich das Bilifuscin als flockig-pulveriger Niederschlag absetzte, und mit Aether gewaschen werden konnte. Dieser Niederschlag ballte sich beim Kochen mit Wasser wieder zu schwarzen harzigen Klumpen zusammen; doch zeigte das überstehende Wasser nach dem Eindampfen keine Gallensäurereaction mehr. Der auf die erwähnte Weise erhaltene Farbstoff zeigt durch das negative Ausfallen der Gmelin'schen Probe seine Reinheit von Bilirubin und Bilihumin, sowie die völlige Verschiedenheit von STAEDELER's Bilifuscin. Er ist in Alkohol, Eisessig oder Alkalien sehr leicht mit brauner, ins Olivengrüne ziehender Farbe löslich, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser, Aether und verdünnten Säuren. Seine alkoholische Lösung zeigt keinen Absorptionsstreifen, sondern nur eine gleichmässige Verdunkelung des violetten und indigblauen Theiles des Spektrums. Mit Alkohol gelöst und dann über conc. Schwefels. geschichtet entsteht sofort eine tief dunkelrothbraune Zone, wie dies auch BRÜCKE als charakteristische Reaction seines Bilifuscins angab. Ebenso verhält sich die Lösung in Eisessig. In conc. Salpeters. löst sich das Bilifuscin gelbroth, welche Farbe beim Erwärmen in braunroth übergeht u. selbst nach mehrtägigem Stehen nicht verschwindet. Erhitzt man Bilifuscin mit Zinkstaub im Ueberschusse, so erhält man ein dickflüssiges, schwer flüchtiges gelbbraunes Destillat, welches sehr unangenehm, allenfalls nach Tabaksaft riecht und sich nicht mit Wasser mischt. Sowohl das Destillat selbst, als seine alkoholische Lösung fluoresciren eminent mit blaugrüner Farbe. Das Destillat färbt einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Fichtenspan schön roth und lässt, mit rauchender Salpetersäure versetzt, ein ziegelrothes Pulver fallen, welche beide Reactionen mit grosser Wahrscheinlichkeit Indol vermuthen lassen. Ausserdem lässt sich durch Mischen mit concentrirter Schwefelsäure eine tief gelbrothe Färbung erzielen. Das Destillat mischt sich weder mit Ammoniak noch mit Salzsäure; letztere nimmt dadurch aber eine röthliche Färbung an. Anilin ist im Destillate nicht enthalten, denn es färbt sich durchaus nicht mit unterchlorigsaurer Kalkerde; auch Aminbasen scheinen nicht oder nur sehr wenig darin enthalten zu sein, weil die Chlorwasserstoffsäure, die längere Zeit damit in Berührung gestanden, weder für sich noch nach Alkohol-Aetherzusatz mit Platinchlorid einen Niederschlag giebt.

Im Uebrigen bräunen die Dämpfe des Destillates Curcumapapier und bläuen rothes Lackmuspapier, wenn auch nur schwach. Allerdings kann dies auch auf Rechnung der alkalischen Reaction des Indol kommen.

Kocht man Bilifuscin mit ammoniakaler Silberlösung, so entsteht keine Reduction des Metalles, und selbst anhaltendes Kochen ändert nicht die Farbe der Mischung.

Löst man Bilifuscin in conc. Essigsäure, so entsteht eine olivengrüne Lösung. Setzt man braunes Bleisuperoxyd hinzu und kocht, so entwickelt sich reichlich Gas, darunter Kohlensäure, und die Flüssigkeit wird vorübergehend kirschroth, dann aber orangegelb, um sich nunmehr bei gleichzeitigem Aufhören der Gasentwickelung selbst bei längerem Kochen nicht weiter zu verändern. Wenn man vom überschüssigen Bleisuperoxyde abfiltrirt und das mit Wasser verdünnte Filtrat mit Chloroform ausschüttelt, so geht der gesammte färbende Bestandtheil in dasselbe über und hinterbleibt nach dem Wegdunsten das Chloroform als glänzende citronengelbe, amorphe, sehr spröde Masse. Die Lösung des nunmehr erhaltenen Stoffes verändert sich weder beim Kochen mit Zinn u. Salzsäure, noch beim Stehen an der Luft; Schwefelsäure färbt ihn dunkelgelb, welche Farbe sich auf Zusatz von etwas Zuckerlösung nicht ändert. Concentrirte Salpetersäure färbt ihn nicht merklich. Kocht man Bilifuscin mit überschüssigem Barythydrat durch längere Zeit und extrahirt man den durch Eindampfen auf dem Wasserbade bei ungehindertem Luftzutritte erhaltenen Rest mit einem Gemenge von conc. Essig- und Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine tief bräunlichrothe Lösung, die man nach dem Verdünnen mit Wasser mit Chloroform ausschütteln kann. Dieses nimmt leicht den rothen Farbstoff auf, um ihn dann beim Wegdampfen als schwarzrothharzige Masse zurück zu lassen, die sich durch Auskochen mit Wasser, in dem sie sich nur spurenweise löst, leicht von anhaftenden Substanzen befreien lässt.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Nº 16. **Chemisches Central-Blatt.** 18. April 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Hessen, *Versuche mit dem Radiometer.* (Pogg. Ann. **160.** 143.)

F. Zöllner, Untersuchungen über die *Bewegungen strahlender u. bestrahlender Körper.* (Pogg. Ann. **160.** 154.)

L. Boltzmann, Ueber die *Natur der Gasmoleküle.* (Pogg. Ann. **160.** 175.)

Rosenthal und **Möller**, Ueber *thermoelektrische Temperaturbestimmungen.* Um Bestimmungen der Bodenwärme zu hygieinischen Zwecken zu machen, hatten Vff. sich vorgenommen, eigenthümlich construirte Thermoelemente von Neusilber und Eisen oder Kupfer und Eisen in verschiedenen Bodentiefen anzubringen und die Temperaturen durch Messung der Stromstärken zu bestimmen. Um sich von der Empfindlichkeit der Vorrichtung zu überzeugen, unternahmen sie zunächst in Gemeinschaft eine grössere Reihe von Vorversuchen mit solchen Elementen. Anfangs erhielten sie ganz unregelmässige Ergebnisse, überzeugten sich aber, dass innerhalb der untersuchten Grenzen (0° bis 20° C.) die elektromotorischen Kräfte den Temperaturdifferenzen der Löthstellen wirklich hinreichend proportional sind, wie es auch die bisherigen Schriftsteller über den Gegenstand angeben. Die beobachteten Unregelmässigkeiten rühren von Strömen her, die an den durch Klemmschrauben bewirkten Verbindungen der Drähte mit der Bussole entstehen, wenn diese geringe Temperaturdifferenzen haben, und es ist nothwendig, diese Verbindungen möglichst zu beschränken und Drähte und Klemmen aus demselben Materiale (Kupfer) zu nehmen. Das Proportionalitätsgesetz als gültig vorausgesetzt, könnte man die Temperatur der einen Löthstelle (T) finden, wenn die der anderen Löthstelle (t) bekannt wäre. Man hätte dann

$$T - t = C.sc \qquad (1),$$

worin sc den mit Spiegel und Fernrohr abgelesenen Ausschlag in Scalentheilen bedeutet, C aber eine Constante, welche von der Empfindlichkeit der Bussole, den Widerständen im Thermokreise und der Natur der angewandten Metalle abhängt. Um diese Constante zu bestimmen, hätte man nur nöthig, für einen bestimmten Werth von $T - t$ die Ablenkung zu bestimmen.

Als Vff. nun solche Versuche anstellten, erhielten sie für C sehr gut unter einander stimmende Werthe während einer Zeit von einigen Stunden, die Werthe zeigten aber von einer Versuchsreihe zur anderen, oder wenn eine Versuchsreihe über mehrere Stunden ausgedehnt wurde, häufig plötzliche Sprünge. Sie wissen für diese Schwankungen keinen anderen Grund aufzufinden, als eine Aenderung in der Empfindlichkeit der Bussole. Sie benutzten eine Wiedemann'sche Bussole, von Sauerwald gefertigt, welche nach der von du Bois Reymond angegebenen Methode durch einen unter dem schwingenden Magneten angebrachten Magnetstab astasirt und so vollkommen aperiodisch gemacht war, dass für sehr grosse Ablenkungen der Magnet nur um wenige Zehntel eines Scalentheiles über seine Ruhelage hinausging, um sich dann sofort auf diese einzustellen. Eine solche Aenderung in der Empfindlichkeit der Bussole kann aber R.'s Ansicht nach durch die Schwankungen der Intensität des Erdmagnetismus erklärt werden.

Für die praktische Frage, welche die Vff. beschäftigt, folgt daraus, dass zur Bestimmung der Temperatur T mindestens zwei Ablesungen mit genügend weit von einander verschiedenen Temperaturen der anderen Löthstelle gemacht werden müssen. Giebt man dieser anderen Löthstelle ein Mal die Zimmertemperatur (t_1), das andere Mal eine davon verschiedene (t_2), wozu sich am besten die Temperatur 0 empfiehlt, so hat man

$$T - t_1 = C.sc_1 \quad (2)$$

und $$T - t_2 = C.sc_2 \quad (3)$$

aus welchen Gleichungen T und C bestimmt werden können unter der Voraussetzung, dass C während der kurzen Dauer der Versuche ungeändert geblieben ist. (Pogg. Ann. **160**. 174.)

A. Wüllner, Ueber *die durch Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen hervorgerufene Temperatur und über die Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Dampfes.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 256.)

P. Desains, Beobachtung über die *Wärmespectren.* (C. r. **84**. 285.)

E. Hoppe, Ueber die Bestimmung der *Haupt- und Brennpunkte eines Linsensystemes.* (Pogg. Ann. **160**. 169.)

H. Werner, Bemerkungen zu der Arbeit von B. Hirsch: Ueber die *gebräuchlichen Aräometer* und ein *neues Normalaräometer;* 1876. 673. (Arch. Pharm. [3] **10**. 137.)

2. Allgemeine Chemie.

P. T. Main, Ueber eine *neue und genaue Methode zur Bestimmung der Siedepunkte* unter Anwendung kleiner Mengen von Flüssigkeit. Die Bestimmung des Siedepunktes involvirt die beiden Aufgaben: 1. Erhitzen der Flüssigkeit, bis die Spannung ihres Dampfes genau 760 Mmtr. beträgt; 2. Bestimmung der Temperatur, bei welcher diese Spannung erreicht wird. Vf. hat diese beiden Aufgaben in folgender Weise zu lösen versucht. Er hat einen Apparat construirt, welcher aus 2 Theilen besteht: einer Siederöhre und einer Druckröhre. Die Siederöhre besteht aus einem dünnwandigen engen, V-förmig gebogenen Rohre mit einem kurzen (2 Zoll langen) geschlossenen und einem längeren (18 Zoll langen) offenen Schenkel. Die Druckröhre ist ein vertikales Glasrohr, welches durch ein Trockenrohr mit dem offenen Schenkel der Siederöhre verbunden werden kann. Es taucht mit seinem unteren offenen Ende in ein Gefäss mit Wasser, durch dessen Hebung und Senkung man den Druck im Innern der Röhre beliebig ändern kann. Es taucht mit seinem unteren offenen Ende in ein Gefäss mit Wasser, durch dessen Hebung und Senkung man den Druck im Innern der Röhre beliebig ändern kann. Man bringt nun in das V-Rohr so viel von der zu prüfenden Flüssigkeit, dass der kurze Schenkel davon gefüllt ist und in dem langen noch etwas bleibt. Man treibt durch Erhitzen die in der zu prüfenden Flüssigkeit enthaltene Luft aus, verbindet die Druckröhre mit dem offenen Schenkel der Siederöhre und erhitzt letztere in geeigneter Weise so, dass der kurze Schenkel sich mit Dampf füllt. Bei Flüssigkeiten, welche unter 100° sieden, taucht man zu diesem Zwecke das V-Rohr in Wasser, welches man vorsichtig erwärmt. Es wird nun durch Heben und Senken des Wassergefässes, in welches das untere Ende der Druckröhre eintaucht, und durch Vergleichen mit einem guten Barometer der Druck im Innern der Röhre des Apparates so regulirt, dass er genau 760 Mmtr. beträgt und nun regulirt man die Temperatur des Wasserbades so, dass die beiden Spiegel der zu untersuchenden Flüssigkeiten in den beiden Schenkeln der V-Röhre genau gleich hoch stehen. Dann beträgt der Druck des Dampfes 760 Mmtr., und wenn man nun schliesslich die Temperatur des Wassers genau bestimmt, so erhält man den Siedepunkt. Vf. hat bis jetzt nur Flüssigkeiten geprüft, welche unterhalb 100° sieden. Für höher siedende wird man Salzlösungen oder andere geeignete Bäder anwenden müssen. Auf die Resultate, welche er bei diesen Versuchen erhalten hat, sei hiermit verwiesen. (Chem. N. **35**. 59.)

T. Carnelley, Ueber *hohe Schmelzpunkte*, mit besonderer Berücksichtigung derer der Metallsalze. 3. Thl. (vergl. S. 194). Vf. hat die „Zeitwerthe" von 9 Salzen bestimmt, indem er die Schmelzzeit derselben mit der des Schwefels verglich. Diese Schmelzzeiten stehen immer in einem constanten Verhältnisse unter einander und zu der des Schwefels, und dieses Verhältniss ist der Zeitwerth für jedes gegebene Salz. Vf. hat eine Tafel entworfen, welche die den Zeitwerthen von 1 bis 241 entsprechenden Schmelzpunkte enthält. (Chem. N. **35**. 38.)

J. Piccard, *Vorlesungsversuch über die Synthese des Wassers.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 180.)

Merrick, *Niedere Temperatur einer Flamme.* Ein Stück Phosphor wird in einer langhalsigen Flasche, auf welcher eine lange Röhre angebracht ist, mit seinem fünffachen Gewichte Kalk erhitzt. Das entweichende PH_3, welches wahrscheinlich noch andere Phosphorverbindungen enthält, brennt mit einer blassgrünen Flamme, und ein gewöhnliches

Schwefelholz kann längere Zeit in dieselbe gehalten werden, ohne dass es sich entzündet. (Amer. Chem. 1875. Nr. 66; Arch. Pharm. [3] **10.** 164.)

3. Anorganische Chemie.

C. Hensgen, *Einwirkung trockner Salzsäure auf Sulphate.* 3. Mitth. (vergl. S. 17.) Wasserfreies Magnesiumsulphat, ($MgSO_4$), lässt sich erst bei anfangender Rothgluth durch trocknen Chlorwasserstoff zersetzen, verhält sich daher ebenso wie die wasserfreien Sulphate der Alkalien und alkalischen Erden. Es ist nöthig, die Temperatur nicht weiter zu erhöhen, da sonst ein grosser Theil des entstehenden Chlorides mit verdampft. — Die Einwirkung von Salzsäuregas auf das Bittersalz, ($MgSO_4 + 7H_2O$) geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Die Krystalle schmelzen zu einer klaren Flüssigkeit und diese scheidet nach einiger Zeit unter fortwährender starker Absorption von Salzsäure ein Krystallpulver aus. Diese Abscheidung ist so beträchtlich, dass zu Ende des Versuches der ganze Kolbeninhalt in einen steifen Krystallbrei übergegangen ist, von dem sich selbst durch Absaugen kaum etwas Flüssigkeit trennen lässt. An gewöhnlicher Luft zerfliesst die Masse unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen und krystallisirt nach einiger Zeit wieder vollständig in grossen Krystallen. — Kupfervitriol, ($CuSO_4 + 5H_2O$), wird durch trocknen Chlorwasserstoff vollständig nach der Gleichung $CuSO_4 + 2HCl = CuCl_2 + H_2SO_4$ zersetzt, wobei das entstehende Chlorid zum grössten Theile mit $2H_2O$ in feinen grünen Nadeln sich ausscheidet. (Ber. Chem. Ges. **10.** 259.)

H. Kolbe, *Darstellung von Jodwasserstoffsäure.* Vf. hat gefunden, dass die Vorschriften zur Darstellung dieser Säure aus Jod, Phosphor und Wasser die relativen Mengen dieser drei Substanzen nicht richtig angeben. Er wird hierüber in einem in Vorbereitung befindlichen kleineren Lehrbuche der anorganischen Chemie Genaueres angeben. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 172.)

E. Bevan, Ueber ein *krystallisirtes Chlornatriumhydrat.* Chlornatrium ist bis zu einem gewissen Grade in heisser Chlorwasserstoffsäure löslich. Diese Lösung setzt beim Abkühlen lange Krystallnadeln ab, welche auf 94,50 p. c. NaCl 5,48 H_2O enthalten. Nach einiger Zeit gehen diese Nadeln in die Form der gewöhnlichen wasserfreien Krystalle über. (Chem. N. **35.** 17.)

4. Organische Chemie.

D. Mendelejeff, Hypothese über die *Entstehung des Petroleums.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 229.)

E. Schmidt, Ueber *Bromoform.* Spec. Gew. des bei 149—150° siedenden Bromoforms ist 2,775 bei 14,5° und 2,90 bei 12°. (Ber. Chem. Ges. **10.** 193.)

M. Saytzeff, *Synthese des Diallylcarbinols.* (Ann. Chem. **185.** 129; C.-Bl. 1876. 147. 228. 818.)

J. Kanonnikoff und **Al. Saytzeff**, Ueber *Einwirkung eines Gemisches von Jodallyl mit Jodäthyl und Zink auf ameisens. Aethyl.* (Ann. Chem. **185.** 148; C.-Bl. 1876. 147. 228.)

M. und **Al. Saytzeff**, *Synthese des Allyldimethylcarbinols.* (Ann. Chem. **185.** 151; C.-Bl. 1876. 194. 819.)

B. Sorokin, *Synthese des Diallylmethylcarbinols.* (Ann. Chem. **185.** 169; C.-Bl. 1876. 293. 819.)

Al. Saytzeff, Bemerkung über *Bildung und Eigenschaften der in den vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen ungesättigten Alkohole.* (Ann. Chem. **185.** 175; C.-Bl. 1877. 3.)

F. Flawitzky, Ueber die *Structur des Amylglykols aus Amylen*, welcher durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Jodür des Gährungsamylalkohols erhalten wird. Bei der Oxydation des Glykols mit einer zehnprocentigen Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure (von dem Oxydationsgemisch wurde so viel genommen, als die Gleichung:

$$C_5H_{12}O_2 + O_4 = (CH_3)_2CH.COOH + CO_2 + 2H_2O$$

verlangt) entsteht hauptsächlich Isobuttersäure. In bei Weitem geringerer Menge, als die Säure, wurde eine ölartige Flüssigkeit, welche nach Aceton roch und zwischen 60—65° überging, erhalten. Die Isobuttersäure kann ihr Auftreten in diesem Falle offenbar nur dem Amylglykol, $(CH_3)_2CH.CHOH.CH_2OH$, welcher seinerseits nur aus Isopropyläthylen, $[(CH_3)_2CH.CH = CH_2]$, entstanden sein kann, verdanken, während die Bildung von Aceton durch Zersetzung der Isobuttersäure erklärt wird. Dieses Experiment weist also auf die Anwesenheit von Isopropyläthylen in dem Amylen von Flawitzky hin, widerspricht aber nicht den Untersuchungen von Wischnegradsky (S. 164), da in der bei 60—65° siedenden ketonartigen Flüssigkeit (wie W. meint) ausser Aceton auch Methyläthylketon enthalten sein kann. (Ber. Chem. Ges. **10.** 230.)

H. Beckurts und **R. Otto**, Eine einfache Methode der *Darstellung von Propionsäure aus Propionitril.* Diese beruht auf der leichten Zersetzbarkeit des Nitrils durch ein Gemisch

von Schwefelsäure und Wasser von einem bestimmten Gehalte an Säure und der Unlöslichkeit der dabei sich bildenden Propionsäure in der gleichzeitig entstehenden sauren Lösung von Ammonsulphat. (Ber. Chem. Ges. **10.** 262.)

H. Beckurts und **R. Otto**, *Ueberführung der α-Dichlorpropionsäure in Monochlorakrylsäure und Brenztraubensäure.* Die Vff. haben vor Kurzem (S. 131) gezeigt, dass das Silbersalz der α-Dichlorpropionsäure in siedendem Wasser sehr leicht und quantitativ unter Abscheidung von Ag Cl im Sinne der Gleichung:

$$C_3H_3Cl_2AgO_2 = C_3H_3ClO_2 + AgCl$$

in eine Lösung von Monochlorakrylsäure übergeführt wird. Trägt man nun in diese Lösung auf 1 Mol. der Säure $^1/_2$ Mol. Ag_2O oder noch besser Ag_2CO_3 ein und erwärmt, so lässt das zunächst entstehende Silbersalz der Chlorakrylsäure, wovon sich die Vff. wiederholt durch quantitative Versuche überzeugt haben, alles Ag als AgCl fallen. Das Filtrat vom Chlorsilber reagirt stark sauer und stellt eine Lösung von Brenztraubensäure dar, deren Bildung nach Gleichung:

$$C_3H_2ClAgO_2 + H_2O = AgCl + C_3H_4O_3$$

vor sich geht. Während sich die Entstehung der Chlorakrylsäure aus dem Silbersalze der α-Dichlorpropionsäure unter Wasser bei Siedhitze in wenigen Minuten vollzieht, bedarf es jedoch zur Ueberführung des monochlorakrylsauren Silbers in Brenztraubensäure einiger Stunden. Die Reaction ist als beendigt anzusehen, wenn die von AgCl abfiltrirte Flüssigkeit sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr unter Abscheidung von AgCl trübt. Direct und am einfachsten gelangt man zu einer Lösung von Brenztraubensäure, wenn man in eine im Kolben mit angefügtem Steigerrohr befindliche, wässrige Lösung der α-Dichlorpropionsäure (1 Mol.) Ag_2CO_3 (1 Mol.) einträgt und bis zur vollständigen Abscheidung des Ag als AgCl erhitzt:

$$C_3H_4Cl_2O_2 + Ag_2CO_3 = C_3H_4O_3 + 2AgCl + CO_2.$$

Die Lösung der Benztraubensäure wurde mit Ag_2CO_3 neutralisirt und das dabei sich abscheidende, schwer lösliche Silbersalz durch einmaliges Umkrystallisiren aus einer zur Lösung eben hinreichenden Menge siedenden Wassers gereinigt. Es besass die Zusammensetzung und Eigenschaften des brenztraubensauren Silbers, schied sich aus heissgesättigter Lösung beim Erkalten fast vollständig in kleinen, weissen, oft auch schwach grau gefärbten, glänzenden, der Borsäure ähnlichen leichten Blättchen, aus verdünnter Lösung in schweren Warzen oder Kugeln, die unter dem Mikroskope als Aggregate der kleinen Blättchen erschienen, ab und lieferte bei der Analyse Werthe, die zu der Formel $C_3H_3AgO_3$ stimmten. Das aus der auf bekannte Weise durch trockne Destillation von Weinsäure entstehenden, bei 165° siedenden Brenztraubensäure dargestellte Silbersalz glich diesem Salz vollständig. Bei Oxydation mittels Salpetersäure lieferte diese Brenztraubensäure, wie die aus Weinsäure erhaltene, Oxalsäure, bei Oxydation mittels Ag_2O Essigsäure und durch Einwirkung von H in statu nascendi (Zink und verdünnte Schwefelsäure) wurde sie in Milchsäure übergeführt, welche, wie die Krystallform und Zusammensetzung des Zinksalzes ergaben, mit der Gährungsmilchsäure identisch ist, deren Zinksalz bekanntlich der Formel: $(C_3H_5O_3)_2Zn = 3H_2O$ entspricht. (Ber. Chem. Ges. **10.** 264.)

E. Schdanoff, Ueber *Diäthylmethylessigsäure*, eine neue Isomere der Oenanthsäure (Ann. Chem. **185.** 120; s. Jdanow C.-Bl. 1873.)

N. Ley, Ueber eine *Gesetzmässigkeit bezüglich der Oxydation der secundären Oxysäuren der α-Reihe.* Mit α-Reihe bezeichnet Vf. solche secundäre Hydroxysäuren, bei denen die secundäre Alkoholgruppe CHOH unmittelbar mit der Carboxylgruppe verbunden ist. Die erwähnte Regelmässigkeit kann in folgender Weise formulirt werden. Die erwähnten Säuren erleiden unter dem Einflusse oxydirender Agentien eine Zersplitterung des Moleküls, wobei die Carboxylgruppe in CO_2 (respect. H.COOH) übergeht, während der Rest (C_nH_{2n+1}.CHOH) in einen Aldehyd und schliesslich in die dem letzteren entsprechende Säure übergeführt wird. So verhält sich, wie bekannt, die *Aethylidenmilchsäure*, welche zu Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigsäure und Wasser oxydirt wird. Was die α-Hydroxybuttersäure (aus der Monobrombuttersäure*) anbetrifft, so hat Vf., da die Oxydationsexperimente Markownikoff's, welcher bekanntlich angiebt, diese Säure werde zu Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigsäure und Propionsäure oxydirt, der angeführten Regelmässigkeit widersprachen, eine neue Untersuchung in dieser Richtung unternommen und dabei die Oxydationsproducte der α-Oxybuttersäure aus Kohlensäure, Propylaldehyd und Propionsäure bestehend gefunden. Die *Isopropyloxyessigsäure* (aus der inactiven Valeriansäure dargestellt) liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Kohlensäure, Iso-

---

* Beim Bromiren der Buttersäure verfuhr Vf. etwas anders als Markownikoff, er hat nämlich beobachtet, dass zur Substitution eines Atoms Wasserstoff durch Brom in den fetten Säuren, welche ihm als Material zur Darstellung der in dieser Abhandlung erwähnten Oxysäuren dienten, eine Temperatur von 90—100° genügt. Ein abweichendes Verhalten zeigt nur die Caprylsäure, deren Bromirung bei der angeführten Temperatur verhältnissmässig schwer vor sich geht.

butylaldehyd und Isobuttersäure. Von den Hydroxysäuren mit 6 Kohlenatomen hat Vf. zwei Säuren untersucht. Die eine, mittels CNH und ClH aus dem Valeral hergestellt, scheint, nach ihrer Darstellungsweise und ihren Eigenschaften geurtheilt, mit der *Leucinsäure* identisch zu sein, zeigt jedoch einen anderen Schmelzpunkt (54—55°) als, nach STRECKER's Angaben, die Leucinsäure (75°). Die Säure verhält sich bei der Oxydation wie ihre Homologen und liefert dabei Kohlensäure, eine Säure von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_3$ und Valeral. Die andere *Oxycapronsäure* (wahrscheinlich $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHOH.COOH$), aus der Gährungscapronsäure erhalten, krystallisirt in Blättern und schmilzt bei 57°. Die Kupfer-, Silber-, Zink-, Cadmium- und Bariumsalze sind sehr schwer löslich und scheiden sich aus der Lösung in amorphem Zustande aus. Das Natriumsalz geht zwar leicht in Lösung über, liefert jedoch gleichfalls keine charakteristischen Krystalle. Auch diese Säure giebt bei der Oxydation einen Aldehyd, Kohlensäure und eine Valeriansäure. Die aus der normalen *Heptylsäure* (aus Oenanthol) dargestellte Oxyheptylsäure krystallysirt aus Aether in durchsichtigen Blättern, aus wässerigen Lösungen in Nadeln, schmilzt bei 65° und erstarrt wieder bei 59°. Beim Stehen über Schwefelsäure verwandelt sie sich in weisse, matte Warzen, was, nach der Ansicht des Autors, wahrscheinlich durch eine theilweise Anhydridbildung bedingt wird. Nur das Natriumsalz ist krystallinisch, unter dem Mikroskope sind sternförmige Nadeln sichtbar. Bei der Oxydation liefert die Säure einen Aldehyd, eine Capronsäure und Kohlensäure. Der Autor schliesst diese Reihe von Versuchen mit der Oxydation der Alpha-Hydroxycaprylsäure (aus Oenanthol und durch Bromiren der Caprylsäure dargestellt), welche Oenanthol, eine Heptylsäure und Kohlensäure liefert. Endlich ist zu erwähnen, dass Vf. aus der optisch activen Valeriansäure eine Oxysäure hergestellt hat, welche von der Isopropyloxyessigsäure verschieden ist und mit der Methyl-β-oxybuttersäure von ROHRBECK identisch zu sein scheint. Die Oxydationsproducte dieser Säure sind nicht näher studirt worden. (Ber. Chem. Ges. **10**. 230.)

G. Lawrinowitsch, Ueber das aus dem Methyläthylketon sich bildende *Pinakon* und *Pinakolin*. (Ann. Chem. **185**. 123; C.-Bl. 1876, 754.)

P. Claesson, Ueber die *Einwirkung des Natriummercaptids auf Jodmethyl, Methylenjodid und Chloroform* Natriummercaptid und Jodmethyl in alkoholischer Lösung setzen sich vollständig um. Das Destillat des Reactionsproductes giebt mit Wasser versetzt ein übelriechendes Oel, welches grösstentheils bei 64° übergeht. Spec. Gew. 0,837 bei 20°. Wird dasselbe vorsichtig in Salpetersäure eingetragen, so entsteht unter heftiger Reaction eine Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO + HNO_3$. Diese wurde in Wasser gelöst mit kohlensauren Barium versetzt, filtrirt, im Wasserbade stark abgedampft, wieder im Aether gelöst und darauf der Aether verdunstet, wonach die freie Base $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO$ als ein farb- und geruchloses Oel zurückbleibt. In derselben Weise wirkt das Natriummercaptid auf Methylenjodid und Chloroform ein. Das Chlor oder Jod wird durch die Gruppe $S.C_2H_5$ ersetzt. (J. prakt. Chem. [N.-F.] **15**. 174.)

E. Schulze und **J. Barbieri**, Ueber das *Vorkommen eines Glutaminsäureamids in den Kürbiskeimlingen*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 199.)

H. Beckurts und **R. Otto**, Zur Kenntniss des festen *Dichlorpropionitrils*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 263.)

E. Reichardt, Die *Gruppe der Pectinkörper*. (Arch. Pharm. [3] **10**. 116.)

A. W. Hofmann, Zur Kenntniss der *Chrysoïdins*. Unter diesem Namen kommt seit Mitte vorigen Jahres von der Firma WILLIAMS, THOMAS und DOWER in London ein orangerother Farbstoff auf den Markt, welchen Vf. untersucht hat. Die Analyse ergab, dass er ein Chlorhydrat von der einfachen Formel $C_{12}H_{12}N_4.HCl$ ist. Die darin enthaltene Base lässt sich leicht durch Natronlauge oder Ammoniak abscheiden. Sie giebt mit Salpetersäure ein ganz ähnliches in rothen Nadeln krystallisirendes Nitrat. Versucht man die Formel zu interpretiren, so ergeben sich sich sogleich Beziehungen mit anderen Farbstoffen:

Monamidoazobenzol $C_{12}H_9(NH_2)N_2 = C_{12}H_{11}N_3$ Anilingelb,
Diamidoazobenzol $C_{12}H_8(NH_2)_2N_2 = C_{12}H_{12}N_4$ Chrysoïdin,
Triamidoazobenzol $C_{12}H_7(NH_2)_3N_2 = C_{12}H_{13}N_5$ Phenylenbraun.

Vf. hat versucht diesen Farbstoff darzustellen, was ihm auch gelungen ist. (Ber. Chem. Ges. **10**. 213.)

E. Jaeger, Ueber einige *Derivate des Dithymyl-Trichloräthans*. Diese Substanz wird durch Einwirkung von Schwefelsäure, welche mit $^1/_3$ ihres Volumens Essigsäure verdünnt ist, auf eine Mischung von Chloral (1 Molekül) und Thymol (2 Mol.) erhalten. Sie bildet farblose monoklinische Krystalle, welche bei 198° schmelzen und durch Einwirkung von oxydirenden Agentien in Thymochinon umgewandelt werden. Das Dithymyl-Trichloräthan $CCl_3.CH<\begin{matrix}C_{10}H_{12}.OH\\C_{10}H_{12}.OH\end{matrix}$ giebt beim Erhitzen mit Zink *Dithymyläthan*, $CH_3.CH<\begin{matrix}C_{10}H_{12}.OH\\C_{10}H_{12}.OH\end{matrix}$

und *Dithymyläthyl*, $CH_2{=}CH(C_{10}H_{12}.OH)_2$. Das erstere krystallisirt in flachen Tafeln, welche bei 180° schmelzen, das letztere in Nadeln, deren Schmelzpunkt 170° ist. Durch Einwirkung von schwachen Oxydationsmitteln geht das letztere in eine grüne krystallinische Verbindung über, welche *Dithymylchinhydronäthen*, $CH_2{=}C{<}^{C_{10}H_{12}OH\ OH.H_{12}C_{10}}_{C_{10}H_{12}O\text{——}OH_{12}C_{10}}{>}C{=}H_2C$ ist, welches bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels in rothes *Dithymylchinonäthen*, $CH_2{=}C{<}^{C_{10}H_{12}O}_{C_{10}H_{12}O}{>}$ übergeht. Armstrong knüpft hieran einige Bemerkungen. (Chem. N. **35**. 37.)

Ferd. Tiemann und **Nagajosi**, Ueber *α-Homovanillinsäure*, *α-Homoprotokatechusäure* und Abkömmlinge derselben. (Ber. Chem. Ges. **10**. 201.)

M. Conrad und **W. R. Hodgkinson**, Ueber eine *neue Synthese aromatischer Fettsäuren*. Die Vff. versuchten aus Benzylacetat und Natrium in ähnlicher Weise Acetessigsäure-Benzylester darzustellen, wie die entsprechenden Verbindungen aus der fetten Reihe gewonnen wurden, doch wurde vielmehr β-Phenylpropionsäure- oder Hydrozimmtsäure-Benzylester oder *Hydrocinnamein* gewonnen. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung

$$2(CH_3{-}COOCH_2C_6H_5) + 2(CH_3{-}COOCH_3.C_6H_5) + Na_2 = 2(CH_3{-}COONa) + 2[C(CH_3.C_6H_5)H_2{-}COOCH_2.C_6H_5] + H_2$$

Auch auf Buttersäurebenzylester wirkt Natrium ein, wobei wahrscheinlich *Phenylvalerian-säurebenzylester* entsteht; wenigstens sprechen die Analysen dafür. (Ber. Chem. Ges. **10**. 254.)

R. Benedikt, Zur Kenntniss des *Maclurins*. Vf. beschreibt die Darstellung des Maclurins aus den schlammigen Bodensätzen, welche sich bei der Fabrication des Gelbholzextractes abscheiden. Die Analyse ergab Zahlen, welche Vf. als eine Bestätigung der von Hlasiwetz aufgestellten Formel $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ (für das bei 100° getrocknete Product) ansieht; bei 130° entweicht das eine Wassermolekül und der Rückstand hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_6$, nicht, wie Löwe annimmt, $C_{15}H_{10}O_7$. Maclurin treibt, wie Wagner beobachtet hat, Kohlensäure aus Erdalkalicarbonaten aus und zwar machen, wie Vf. gefunden, 100 Thle. Maclurinhydrat im Mittel 7,42 Kohlensäure frei. Für ein einbasisches Maclurin erfordert die Rechnung 7,85 p. c. Kohlensäure. Auf Grund dieser Beobachtung und der Fähigkeit des Maclurins, sich unter geeigneten Umständen glatt in Protokatechusäure und Phloroglucin zu spalten, muss dem Maclurin die Formel I. und den bis jetzt bekannten Salzen die Formeln II., III. und IV. zugeschrieben werden:

I.	II.	III.	IV.
$C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\O\\OH\\COOH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}O\\O\end{cases}{>}Pb$
$C_6H_3\begin{cases}\\\\\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}O\\OH\\COOCa\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}O\\O\\COO\end{cases}{>}Pb$	$C_6H_3\begin{cases}O\\OPbOH\\COOpb\end{cases}$
	Barytsalz	Hlasiwetz' Bleisalz	Löwe's Bleisalz.

Mit Brom giebt Maclurin ein Substitutionsproduct von der Formel $C_{13}H_7Br_3O_6 + H_2O$. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bei 120° wird es (wie durch Schmelzen mit Aetzkali nach Hlasiwetz) in Protokatechusäure u. Phloroglucin gespalten; mit conc. Salzsäure entsteht ebenfalls Protokatechusäure und gleichzeitig eine geringe Menge eines rothen Körpers (wahrscheinlich Rufimorinsäure); dabei wandelt sich das Phloroglucin in schwer lösliches Diphloroglucin um. Durch diese Reactionen wird bewiesen, dass Protokatechusäure und Phloroglucin die einzigen näheren Bestandtheile des Maclurins sind und dass kein Bindeglied vorhanden ist, welches bei der oft tiefer eingreifenden Verschmelzung mit Aetzkali zerstört oder übersehen worden wäre. (Ann. Chem. **185**. 114.)

Ferd. Tiemann und **Herm. Herzfeld**, Zur *Darstellung des Paraoxybenzaldehydes*. Die Vff. berechtigen einen in einer früheren Mittheilung hierüber (S. 135) vorkommenden Druckfehler. (Ber. Chem. Ges. **10**. 213.)

Wassermann, Versuche zur *Umwandlung von Eugenol in Opiansäure*. Vf. hat kürzlich gezeigt, dass dem Eugenol die Formel $C_6H_3(OH{=}CH{-}CH_2(OCH_3)(OH)$ zukommt (vgl. Ann. Chem. **179**. 183). Er hat dasselbe in den Methyläther umgewandelt und diesen mit Brom in ätherischer Lösung behandelt. Unter solchen Umständen fixirt das Eugenol durch Addition 2 At. Brom und zugleich tritt 1 At. Brom in den Benzolkern, wodurch ein krystallinisches Derivat entsteht. Die beiden durch Addition fixirten Bromatome können wieder eliminirt werden, wenn man Zink auf eine siedende alkoholische Lösung des bromirten Körpers einwirken lässt. So erhält man Monobrommethyleugenol als farblose, bei 85° (40 Mmtr.) siedende Flüssigkeit. Diese beiden bromirten Producte sind vollständig analog den vom Vf. früher aus Aethyleugenol erhaltenen (a. a. O.). Behandelt man das Methyleugenol mit Chlorkohlensäureäther und 3proc. Natriumamalgam nach der Methode von Wurtz, so

geht er in eine krystallinische, bei 179° schmelzende Säure über, welche nach der Analyse die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ oder $C_6H_3(CH{=}CH{-}CH_3)(OCH_3)_2(COOH)$ hat. Ausser dieser Säure erhält man noch eine Quecksilberverbindung, welche wahrscheinlich dem Quecksilberdiphenyl analog ist. Diese Säure kann als *Eugetinsäure* von Scheuch betrachtet werden, in welcher 1 Atom Phenolwasserstoff durch die Methylgruppe ersetzt ist. Nach den Beobachtungen des Vfs. über die Oxydation des Aethyleugenols ist es wahrscheinlich, dass die Methyleugetinsäure durch Oxydation je nach den Versuchsbedingungen entweder Opiansäure oder Hemipinsäure geben wird. Dies wird Vf. durch weitere Versuche aufzuklären suchen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 147.)

A. G. Ekstrand, *Reten* und einige Derivate desselben: Reten, $C_{18}H_{18}$, Retenpikrins., $C_{18}H_{18} + C_6H_2(NO_2)_3OH$, Monochlorreten, Dibromreten, Tetrabromreten, Dibromretentetrabromid, Retendisulphonsäure, $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2$, und verschiedene Salze derselben, Retendisulphondichlorid, $C_{18}H_{16}(SO_2Cl)_2$, Retentrisulphonsäure, $C_{18}H_{15}(SO_3H)_3$, Dioxyretisten, C_8H_7O. (Ann. Chem. **185**. 75; C.-Bl. 1875. 628.)

Jul. Jobst und **O. Hesse**, Ueber einige *Bestandtheile der Cotorinden:* Paracotoin, $C_{12}H_{12}O_6$, Oxyleucotin, $C_{21}H_{20}O_7$, Leucotin, $C_{21}H_{20}O_6$, Paracotoinsäure, $C_{19}H_{14}O_7$, Paracumarhydrin, $C_9H_8O_2$, Paracumarin, Hydrocotoin, $C_{22}H_{20}O_6$, Cotonetin, $C_{20}H_{16}O_5$. (Ber. Chem. Ges. **10**. 249.)

E. Schmidt, Ueber *jodwasserstoffsaures und bromwasserstoffsaures Morphin.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 194.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Th. Schlösing und **A. Müntz**, Ueber die *Nitrification durch organische Fermente.* Man nimmt gewöhnlich an, dass die Salpetersäure im Erdboden durch directe Oxydation des Ammoniaks oder der stickstoffhaltigen organischen Substanzen entsteht. Die Vff. theilen indess Versuche mit, welche dafür zu sprechen scheinen, dass hierzu die Mitwirkung niederer Organismen nöthig ist. Sie liessen durch eine lange weite, mit Quarzsand und etwas Kalk gefüllte Röhre Abfallwässer, deren Ammoniakgehalt bestimmt war, langsam hindurchfliessen. Während der ersten 20 Tage fand man in den durchlaufenden Wässern alles Ammoniak wieder und keine Spur von Salpetersäure. Erst nach Ablauf dieser Zeit begann die Salpetersäurebildung und nahm nun rasch zu, bis zuletzt gar kein Ammoniak mehr auftrat. Jedenfalls hatten diese 20 Tage genügt, um die Keime der niederen Organismen zur Entwicklung zu bringen. Da nach früheren Untersuchungen von Müntz (1875, 534) Chloroform die Wirkung der physiologischen Fermente aufhebt, so wurde eine Einrichtung getroffen, dass der Boden mit Chloroformdämpfen geschwängert war. Alsbald hörte die Salpeterbildung wieder auf. Wäre letztere die Folge einer chemischen Reaction, so würde die Gegenwart von Chloroform auf Grund der genannten Beobachtungen keine hemmende Wirkung haben ausüben können. In dieser Weise wurde der Versuch 14 Tage lang fortgesetzt und darauf die Einwirkung des Chloroforms wieder beseitigt Nur allmälig konnte das im Boden enthaltene Chloroform verdrängt werden und nach etwa 14 Tagen liess sich keine Spur mehr davon nachweisen. Trotzdem wurde in den darauf folgenden 4 Wochen keine Salpetersäure gebildet, jedenfalls weil die Organismen durch das Chloroform völlig getödtet waren. Nach Ablauf dieser Zeit brachte man etwas Gartenerde, in Wasser vertheilt, auf den Sand der Röhre, und von nun ab nahm die Salpeterbildung wieder ihren regelmässigen Verlauf. Aus diesen Versuchen folgt nebenbei, dass zur Reinigung von Abfallwässern ein absolut steriler Boden, bestehend aus Sand und Kalk, anfangs zur Reinigung ammoniakhaltiger Abfallwässer nicht geeignet ist, mit der Zeit aber zu einem vortrefflichen Reinigungsmittel werden kann; Ackerboden dagegen, welcher durch und durch mit anderen Organismen gemengt ist, zerstört von vornherein das Ammoniak. (C. r. **84**. 301.)

A. H. Hassall, Ueber den *Senf* und dessen Verfälschungen. (Arch. Pharm. [3] **10**. 156.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Barnes und **H. Grimshaw**, Ueber ein *Mineralwasser* von Humphrey Head, bei Grange-over-Sands, North Lancashire. In 1 Gallon dieses Wassers wurden gefunden 0,42 Grm. Kieselsäure, 103,21 Calciumsulphat, 14,68 Magnesiumsulphat, 37,07 Chlormagnesium, 270,03 Chlornatrium und 84,90 Chlorkalium, im Ganzen 510,31 Grm. feste Bestandtheile. (Chem. N. **35**. 7.)

Alb. Lévy, *Ammoniakgehalt der Luft und der meteorischen Wässer.* Vf. beschreibt die Methode, nach welcher er die Bestimmungen ausgeführt hat, genau und stellt in der folgenden Tabelle die Resultate zusammen. Die darin aufgeführten Zahlen sind Milligr. NH_3

Datum	November 1876			December 1876			Januar 1877		
	100 Cmtr. Luft	Regenwasser		100 Cmtr. Luft	Regenwasser		100 Cmtr. Luft	Regenwasser	
		im Liter	auf 1 □Mtr.		im Liter	auf 1 □Mtr.		im Liter	auf 1 □Mtr.
1	0,3	0,3**	—	1,4	3,2	11,5	3,6	—	—
2	6,6	6,7***	—	3,5	—	—	1,4	—	—
3	3,1	—	—	1,3	3,4	2,7	5,6	1,6	1,6
4	0,0	1,0	1,0	0,8	3,0	16,3	1,7	2,4	18,1
5	0,6	4,1	0,8	6,1	0,1	0,2	0,1	—	—
6	0,8	4,7	6,1	—	0,2	0,4	1,8	2,4	5,5
7	0,5	—	—	0,0	2,5	5,2	5,2	1,5	1,8
8	0,3	4,8	4,8	0,3	0,1	0,0	2,8	1,4	5,8
9	0,0	—	—	1,8	0,9	0,5	3,1	—	—
10	1,2	—	—	—	—	—	3,1	1,6	0,6
11	0,2	—	—	2,1	—	—	4,0	0,5	0,4
12	0,0	0,0	0,5	2,2	—	—	1,6	1,8	1,8
13	0,0	—	—	—	3,5	9,8	3,3	—	—
14	1,6	—	—	—	—	—	2,5	1,4	4,1
15	1,8	—	—	—	—	—	7,8	1,7	1,5
16	3,6	1,5	7,1	—	—	—	2,1	—	—
17	1,4	2,0	3,4	—	—	—	2,2	—	—
18	1,6	1,1	1,8	—	2,6	5,7	2,3	2,1	5,4
19	0,6	0,6	2,2	—	2,1	9,4	2,4	1,3	0,4
20	0,0	0,5	1,1	—	2,3	2,8	1,5	2,2	3,5
21	3,2	0,0	0,0	—	—	—	0,8	—	—
22	0,3	—	—	—	—	—	0,9	39,0*	—
23	0,9	—	—	—	2,1	6,9	5,0	65,6*	—
24	0,0	—	—	8,7	2,2	0,9	3,2	8,4**	—
25	0,6	0,5	4,8	3,4	2,2	13,6	1,2	3,3	1,0
26	1,6	0,1	0,5	2,9	—	—	4,4	2,1	7,4
27	—	1,3	2,7	1,7	2,4	0,7	1,1	—	—
28	0,2	—	—	1,3	—	—	2,2	1,0	1,1
29	1,1	—	—	0,8	—	—	0,9	1,5	7,4
30	0,0	—	—	4,6	—	—	6,6	2,2	12,3
31	—	—	—	4,7	—	—	2,7	—	—
Mittel od. Sum.	0,65	—	36,8	0,80	—	86,6	0,76	—	79,7

* Nebel. ** Reif. *** Thau.

(C. r. **84.** 273.)

7. Analytische Chemie.

R. Warington, Ueber die *quantitative Bestimmung der Salpetersäure mittels Indigo.* (Chem. N. **35.** 45.)

E. Drechsel, Zur *Volhard'schen Silberbestimmung.* Als Vf. den Gehalt einer wässerigen Salzsäure auf die Weise zu bestimmen suchte, dass er ein gemessenes Volum derselben mit einer überschüssigen Menge titrirter Silberlösung fällte und den in Lösung gebliebenen Antheil Silber mittels Rhodanlösung zurücktitrirte, fand er, dass der Endpunkt sich nicht scharf erkennen liess; die Flüssigkeit wurde auf Zusatz eines Tropfens Rhodanlösung röthlich, allein beim Umschwenken wurde sie fast vollständig entfärbt, und nur ein schwach gelblicher Farbenton blieb zurück. Der Grund dieser auffälligen Erscheinung liegt, wie einige Versuche alsbald lehrten, in dem Verhalten des Chlorsilbers gegen Rhodanlösungen. Es ist schon lange bekannt, dass Chlorsilber und auch Bromsilber mit wässeriger Jodkaliumlösung geschüttelt, diese schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzen; Chlorsilber in Wasser vertheilt färbt sich augenblicklich gelb, wenn man auch nur einen Tropfen verdünnter Jodkaliumlösung hinzufügt, und in der Flüssigkeit lässt sich keine Spur Jod mehr nachweisen. Aehnlich verhält sich nun Chlorsilber gegen Rhodankalium und Rhodanammonium. Schüttelt man deren Lösung mit frisch gefälltem Chlor-

silber, so wird das Filtrat durch schwefelsaures Eisenoxyd nicht geröthet; setzt man aber zu dem ausgewaschenen Chlorsilber Salzsäure und dann schwefelsaures Eisenoxyd, so tritt starke Rothfärbung ein. Es geht hieraus hervor, dass sich das Rhodankalium mit einem Theile des Chlorsilbers zu Rhodansilber und Chlorkalium umgesetzt hat. Dem entsprechend lässt sich auch eine durch Rhodanlösung stark gefärbte schwefelsaure Eisenoxydlösung durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber fast vollständig entfärben; gewöhnlich behält aber die Flüssigkeit einen gelblichen Farbenton. Wäscht man den Niederschlag vollständig mit Wasser aus und behandelt ihn mit verdünnter Salzsäure, so erhält man eine hellrosafarbene Lösung, welche mit Eisenoxydsalzen sofort eine starke Reaction auf Rhodan giebt. Es scheint demnach durch das Chlorsilber oder das neu gebildete Rhodansilber eine Spur Eisenrhodanid mit niedergerissen zu werden. Auch Bromsilber zersetzt gelöste Rhodanmetalle, aber etwas schwieriger als Chlorsilber. Will man also Silber in einer Lösung, in welcher gleichzeitig Chlorsilber suspendirt ist, nach der Volhard'schen Methode bestimmen, so muss man die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen verdünnen, durch ein trocknes Filter giessen und vom Filtrate ein gemessenes Volum zur Analyse verwenden. (J prakt. Chem. [N.-F.] **15**. 191.)

C. T. Kingzett und **H. W. Hake**, Vorläufige Notiz über einige *neue Reactionen organischer Körper*. Nachdem die Vff. die Pettenkofer'sche Reaction, welche durch Einwirkung von starker Schwefelsäure auf eine Mischung von Zucker und Cholsäure oder einigen anderen Substanzen, z. B. Glykocholsäure, Hyochol-, Olein- und Lithofellinsäure etc., sowie verschiedenen anderen, im Gehirn vorkommenden Substanzen entsteht, besprochen haben, theilen sie mit, dass nach ihren Beobachtungen eine grössere Zahl von organischen Körpern sich ganz ähnlich verhält, z. B. Benzol, Phenol, Terpentinöl, Campher, Salicylsäure, Pyrogallol, Piperin, Morphin, Nelkenöl und andere ätherische Oele sowie verschiedene fette Körper. Campher löst sich in conc. Schwefelsäure zu einer tiefrothen Flüssigkeit auf und wenn diese mit Rohrzuckersyrup gemischt wird, so erstarrt sie zu einer rosagefärbten Masse; setzt man hierauf Wasser zu, so verschwindet die Farbe und ein fast farbloser Niederschlag, welcher unlöslich im Aether ist, entsteht. Durch Vergleichung der Pettenkofer'schen Reaction auf Benzol, Benzoësäure und Phenol einerseits, und auf Terpentinöl und Campher andererseits gelangen die Vff. zu der Ansicht, dass der Campher in ähnlichen Beziehungen zu dem Terpentinöle wie das Phenol zum Benzol steht, d. h. dass der Campher das Phenol des Terpentinöls und nicht ein Keton ist:

Benzol C_6H_6	Terpentinöl $CH_3.C_3H_7.C_6H_6$
Phenol $C_6H_5.OH$	Campher $CH_3.C_3H_7.C_6H_5.OH$

Die Vff. schliessen aus ihren Beobachtungen, dass diese Reaction eine sehr allgemeine ist. (Chem. N. **35**. 37.)

S. Cotton, Ueber *Fuchsinwein*. Vf. erhielt in einigen Fällen, als er einen mit Fuchsin gefärbten Wein in gewöhnlicher Weise untersuchte, zweifelhafte Resultate. Dagegen kann er folgende Modification empfehlen. Man filtrirt den zu untersuchenden Wein und bringt das Filtrat, nachdem es vollständig abgetropft ist, in die leere Flasche, welche den zu prüfenden Wein enthielt. Hierselbst behandelt man es in gewöhnlicher Weise mit Aether, Ammoniak und Essigsäure und wird, wenn der Wein mit Fuchsin versetzt war, eine sehr deutliche Reaction erhalten. Die Nothwendigkeit so zu verfahren ist darin begründet, dass das Fuchsin unter Umständen unlöslich wird und sich dann am Rande der Flasche absetzt oder in der Flüssigkeit schwebt. Es ist daher immer sicherer, den Wein zu filtriren, selbst wenn er klar erscheint, und mit dem Filter die nöthigen Proben vorzunehmen. In gerichtlichen Fällen pflegt Vf. die Demonstration dadurch zu vervollständigen, dass er das Fuchsin in Anilingelb verwandelt, und zwar in folgender Weise. Der Rückstand von der Aetherabdampfung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure bei mässiger Wärme behandelt und dann mit Ammoniak versetzt; die Substanz färbt sich gelb und wird durch Zusatz von Cyankalium in der Wärme purpurroth. Kranke Weine geben nicht selten beim Abdampfen des ätherischen Rückstandes ebenfalls ein gelbes Product, doch wird dieses durch Salpetersäure sofort zerstört und lässt sich mit jenem Anilingelb durchaus nicht verwechseln. (Bull. Soc. Chim. Pas. [N.-S.] **27**. 154.)

E. F. Teschemacher, Ueber die *Bestimmung des Morphiums im Opium*. (Chem. N. **35**. 47.)

E. Dannenberg, *Nachweis des Colchicins* in gerichtl. Fällen. (Arch. Pharm. [3] **10**. 97.)

8. Technische Chemie.

P. Regnard, Ueber die *Gegenwart von freiem Ammoniak im Gussstahle*. Wie Barré (S. 72) hat auch Vf. aus den Bruchflächen verschiedener Gussstahlstücke eine Gasentwickelung beobachtet, wobei der Geruch von freiem Ammoniak bemerklich wurde. Als man die Bruchfläche mit Seifenwasser befeuchtete, bildete sich eine reichliche Menge Schaum. Das Ansehen der Bruchfläche war krystallinisch und variirte etwas von dem Rande nach

dem Centrum hin. Uebrigens ging die Gasentwickelung in der Regel vom Centrum aus, was sehr leicht beobachtet werden konnte, indem man die Stahlstücke unter Wasser tauchte. Vf. fing aus mehr als 100 Bruchstücken eine genügende Menge des Gases auf, um es analysiren zu können. Es brannte mit kaum sichtbarer Flamme und detonirte stark nach Beimischung von Luft. Die Analyse zeigte, dass es fast reiner Wasserstoff war, der Spuren von Acetylen enthielt. Soll man hieraus schliessen, dass der Wasserstoff und Stickstoff, welche in dem flüssigen Metalle gelöst waren und sich wegen des raschen Abkühlens der Gussstücke nicht frei entwickeln konnten, sich als Ammonium, NH_4, mit dem Eisen verbanden? Vf. beabsichtigt, diese Beobachtungen noch fortzusetzen. (C. r. **84**. 260.)

Gebr. Siemens und **Co.**, *Apparat zur continuirlichen Destillation der Maische etc.* (Arch. Pharm. [3] **10**. 187.)

J. Bertram, *Analysen getrockneter Früchte*: Pflaumen, Birnen, Aepfel. Vf. bestimmt darin Wasser, Eiweiss, Rohfaser, stickstofffreie Extractivstoffe und Asche. (Landw. Vers.-St. **19**. 401.)

G. Jarmain, Sechs Vorlesungen über das *Färben der Wolle*. (Must.-Ztg. **26**. 59flg.)

G. Thoms, Beitrag zur Kenntniss *baltischer Torfarten*. (Landw. Vers.-St. **19**. 423.)

R. Godeffroy, *Technische Verarbeitung des Rindstalges*. Vf. giebt eine Tabelle, in welcher er die Quantität der aus dem Rohtalge gewonnenen verschiedenartigen Producte zusammenstellt. Es ergiebt sich Folgendes: Ein Ochse liefert ca. 83 Kilo Rohtalg und hieraus können durch verschiedene Operationen gewonnen werden: ca. 18 Kilo Butter, 24 Kil. Stearinsäure, 23,5 Kilo Oleïnsäure, 2,5 reines Glycerin, 16,5 Abfälle. (Arch. Pharm. [3] **10**. 150.)

Ueber die Verbrennungstemperaturen,

von

BERTHELOT.

Die Verbrennungstemperatur eines Gasgemenges ist bekanntlich der Ueberschuss der Temperatur, welchen die gasförmigen Verbrennungsproducte annehmen würden, wenn sie die bei der Reaction entwickelte Wärmemenge in ihrer Totalität behalten würden. Ist Q diese Wärmemenge und C die spec. Wärme auf die Gewichtsmengen der Verbrennungsproducte bezogen, so hat man $t = \frac{Q}{C}$, eine Formel, welche auch gilt, wenn zwei Gase in äquivalenten Mengen brennen und wenn sie mit nicht brennbaren Gasen gemischt sind. In den meisten Fällen tritt, wie DEVILLE gezeigt hat, nur ein Theil der brennbaren Gase in die Reaction ein; ein anderer Theil bleibt bei Gegenwart einer entsprechenden Menge Sauerstoff ungeändert, weil die entwickelte Temperatur hinreichend hoch ist, um eine theilweise Zersetzung der entstandenen Verbindung zu bewirken (Dissociation). Sei k diese nicht verbrannte Menge und C_1 die mittlere spec. Wärme (zwischen 0 und t) des Systemes, so wie es im Augenblicke der Verbrennung existirt, so hat man im Allgemeinen

$$t = k \frac{Q}{C_1} \tag{1}$$

Q ist eine Constante, welche allein von der Anfangstemperatur abhängt, die hier gleich Null genommen werden mag; aber t, k und C_1 sind drei Veränderliche, deren Abhängigkeit von einander durch die Gleichung (1) bestimmt ist.

Es lässt sich noch eine zweite Relation zwischen diesen Veränderlichen finden, indem man sich auf die Versuche von BUNSEN (Pogg. Ann. **131**. 161) stützt. Dieser hatte die Idee, ein brennbares Gasgemenge von constantem Volum zu verbrennen und den Druck P zu messen, der im Augenblicke der Verbrennung eintritt. Nennt man g die theoretische Condensation, das ist das Verhältniss des bei der Gesammtreaction entstandenen Gasvolums nach der Abkühlung zu dem ursprünglichen Vol., so hat man die Relation:

$$P = P_0 (1 - k + kg)(1 + \alpha t) \qquad (2)$$

Seien ferner a die mittlere spec. Wärme (für constantes Volum) der vorhandenen Gase und b die der Verbindung, so hat man

$$C_1 = (1 - k)\, a + kb \qquad (3) \qquad t = \frac{kQ}{(1-k)a + kb} \qquad (4)$$

$$\frac{P}{P_0} = (1 - k + kg)\left[1 + \frac{\alpha k Q}{(1-k)a + kb)}\right] \qquad (5)$$

An Stelle der drei Unbekannten t, k und C_1, welche durch die Relation (s) verbunden sind, haben wir hier fünf, deren Abhängigkeit durch die Gleichungen (3), (4) u. (5) bestimmt ist; das Problem bleibt daher ungelöst.

Bunsen hatte es durch die Annahme zu lösen versucht, dass die spec. Wärme der Gascomponenten a und die der Producte b constante Grössen und unabhängig von Temperatur und Druck sind. Dann sind k u. t durch zwei Gleichungen zweiten Grades gegeben. Die Tabelle, welche Bunsen giebt, ist im Sinne der oben angenommenen Werthe umgerechnet folgende:

	Verbrennbar. Gemenge in Vol.	$\frac{P}{P_0}$ (gefund.)	k (ber.)	t (ber.)
I.	$^2/_3$ CO + $^1/_3$ O	10,78	0,351	3172°
II.	„ „	10,19	0,319	2893
III.	$^2/_3$ CO + $^1/_3$ O + 0,1079 O	9,05	0,314	2558
IV.	„ + 0,6857 CO	8,89	0,460	2471
V.	„ + 0,8554 O	8,44	0,478	2325
VI.	„ + 1,0861 O	7,86	0,490	2117
VII.	„ + 1,2563 N (Luft)	7,73	0,515	2084
VIII.	„ „	7,35	0,470	1909
IX.	„ + 1,7145 O	6,67	0,520	1726
X.	„ + 2,1559 O	5,83	0,512	1460
XI.	„ + 3,1629 CO	4,79	0,527	1146
XII.	$^2/_3$ H + $^1/_3$ O	9,97	0,338	2854
XIII.	„	9,75	0,336	2833
XIV.	$^2/_3$H + $^1/_3$ O + 1,2599 N (Luft)	7,49	0,547	2024

Nach diesen Zahlen würde k, d. h. die in Wirklichkeit verbrannte Gasmenge von 0,31 bis 0,53 wachsen in dem Maasse, wie die Gegenwart eines inactiven Gases die Verbrennungstemperatur herabsetzt. Diese beiden Temperaturen entsprechen etwa 2500 und 1150°. Bunsen hat gleichwohl daraus geschlossen, dass k zwischen 3200 und 2500° constant und gleich $^1/_3$ ist und dass es bei der letzteren Temperatur rasch auf $^1/_2$ steigt, um abermals einen constanten Werth bis zu 1150° und darunter zu bewahren. Vf. hält es nicht für nöthig, diese Frage eingehender zu studiren, weil die Fundamentalhypothese bezüglich der Constanz der spec. Wärme der Kohlensäure nicht zutreffend ist.

Nach den Untersuchungen von Regnault und E. Wiedemann kann man nur für einfache vollkommene Gase und für das Kohlenoxyd, welches in die Reihe derjenigen Gase zu stellen ist, die bei ihrer Entstehung eine Condensation nicht erleiden, die specifischen Wärmen bei constantem Drucke zwischen 0 und 200° als constant betrachten. Ueber die spec. Wärme der Gase bei constantem Volum und verschiedenen Temperaturen sind noch keinerlei Versuche ausgeführt. Wenn man annehmen wollte, dass die obigen Voraussetzungen auch für die Salzsäure, das einzige ohne Condensation entstandene Gas, von dem man die Verbrennungswärme kennt, gelten

und dass die spec. Wärme dieses Gases gleich der seiner Elemente ist*, so erhält man zwei Gleichungen ersten Grades:

$$t = k\frac{Q}{C} \quad \text{und} \quad P = P_0\left(1 + ak\frac{Q}{C}\right),$$

welche gestatten t und k, d. h. die Dissociation, durch ähnliche Versuche wie die Bunsen'schen zu bestimmen.

Aber keine dieser Annahmen und folglich auch keine dieser Formeln können für diejenigen Gase gelten, welche, wie die Kohlensäure, unter Volumcondensation entstehen. In der That verändert sich die spec. Wärme dieses Gases und zwar sehr rasch mit der Temperatur. Bezieht man die spec. Wärme bei constantem Drucke auf das Moleculargewicht (welches bei 0° und 760 Mmtr. 22,32 Lit. entspricht), so berechnen sich aus den Versuchen der genannten Forscher zwischen 0 und 200° folgende Werthe:

Für C_2O_4	= 44 Grm.	: $C = 8{,}41 + 0{,}0053\,t$	Mittelwerthe nach Regnault und Wiedemann
Für N_2O_2	= 44 „	: $C = 8{,}96 + 0{,}0028\,t$	
Für C_2S_4 Gas	= 76 „	: $C = 10{,}62 + 0{,}007\,t$	(Regnault)
Für NH_3	= 17 „	: $C = 8{,}51 + 0{,}00265\,t$	(Wiedemann)
Für C_4H_4	= 28 „	: $C = 9{,}42 + 0{,}0115\,t$	(Wiedemann).

Die Condensation beträgt für die drei ersten Gase $^2/_3$, für die beiden anderen $^2/_4$ und $^2/_6$. Ohne Zweifel wird auch der Wasserdampf ähnliche Veränderungen zeigen.

Die spec. Wärmen bei constantem Volum sind noch nicht bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden; aber man weiss, dass man für die Gase, welche dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze folgen, einen Annäherungswerth erhalten kann, wenn man die Differenz der beiden spec. Wärmen als äquivalent der äusseren Arbeit der Ausdehnung gleich 1,93 annimmt. Man erhält dann den Mittelwerth

$$\text{für } C_2O_4 \qquad C' = 6{,}48 + 0{,}0053\,t.$$

Aber es ist mehr als zweifelhaft, dass dieser Werth noch für die Drucke von nahezu 10 Atmosphären Anwendung finden kann.

Versuchen wir jetzt die Verbrennungstemperatur des Kohlenoxydes in Sauerstoff zu berechnen. Nimmt man Q gleich 69000, so hat man $t = \frac{69000}{8{,}41 + 0{,}0053\,t}$ = 2900° ungefähr, bei constantem Drucke; t' ist etwa gleich 3060° bei constantem Volum. Diese Temperaturen liegen weit unter 7200 und 8300°, zu welchen die Annahme der Constanz der spec. Wärmen führt. Nach der obigen empirischen Formel ist $C = 24{,}3$ zwischen 0 und 3000°, ein Werth, der ja doppelt so gross ist als die spec. Wärme der gasförmig angenommenen Elemente. Diese Relation hat nichts Unmögliches, denn sie existirt in der That nach Regnault für die gasförmigen Chlorüre des Phosphors und Arsens. Für constantes Volum ergiebt die Rechnung $C' = 22{,}4$.

Hierbei ist aber hinzuzufügen, dass, da die empirische Formel die spec. Wärme des Kohlensäuregases nur zwischen 0 und 200° giebt, die Ausdehnung derselben bis auf 3000° nur als eine Hypothese zu betrachten ist, bestimmt, die Ungenauigkeit der älteren Berechnung darzuthun. Man kann übrigens zeigen, dass die Werthe, welche daraus abgeleitet werden, zu gross sind, um auf die ganze Menge des brennbaren Gases angewendet werden zu können; denn man berechnet daraus einen Druck,

* Man weiss, dass diese Annahme nicht ganz genau ist, da das Chlor eine etwas grössere spec. Wärme als die übrigen einfachen Gase unter gleichem Volumen hat.

der etwa um $^1/_5$ geringer ist als der, welchen Bunsen gefunden hat. Nun aber genügt die Annahme einer partiellen Dissociation, um die Drucke und die Temperaturen mit den aus der Formel berechneten spec. Wärmen in Einklang zu bringen.

Trotzdem bleiben die Untersuchungen von Bunsen doch sehr werthvoll, weil sie, ohne irgend welche hypothetische Annahme über die spec. Wärmen, gestatten, zwei Grenzen zu berechnen, zwischen denen die Verbrennungstemperatur nothwendig liegen muss. Die einzige Annahme, welche man zu machen hat, ist die, dass die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac noch bis zu den Temperaturen dieser Versuche Gültigkeit haben. Aus der Gleichung (2) berechnet sich

$$t = \left(\frac{P}{P_0}\,\frac{1}{1-k+kg} - 1\right)273 \qquad (6)$$

Es ist klar, dass der im Augenblicke der Explosion verbundene Antheil für ein Gasgemisch aus äquivalenten Mengen zwischen 0 und 1 und für ein Gemisch, welches 1 bis m Vol. des inactiven Gases enthält, zwischen 0 und m liegt. Substituirt man daher für R successive 0 und 1 oder 0 und m, so erhält man die beiden genannten Grenzwerthe. Diese sind in der folgenden Tabelle berechnet.

	Gasgemenge in Vol.	$\frac{P}{P_0}$	t_1	t_2
I.	$^2/_3$ CO + $^1/_3$ O	10,78	4140	2612
II.	„	10,19	3900	2537
III.	„ + 0,1079 O	9,05	3066	2198
IV.	„ + 0,6857 O	8,89	2760	2154
V.	„ + 0,8554 O	8,44	2537	2031
VI.	„ + 1,0861 O	7,86	2280	1875
VII.	„ + 1,2563 N	7,73	2203	1838
VIII.	„ „	7,35	2083	1734
IX.	„ + 1,7145 O	6,67	1875	1548
X.	„ + 2,1559 O	5,83	1505	1319
XI.	„ + 3,1629 O	4,79	1150	1034
XII.	$^2/_3$ H + $^1/_3$ O	9,97	3809	2449
XIII.	„	9,75	3718	2389
XIV.	„ + 1,2599 N	7,49	2126	1715

Die Verbrennungstemperatur des Kohlenoxydes in Sauerstoff bei constantem Volum liegt daher zwischen 4000 und 2600°, in Luft zwischen 2200 und 1750°; die des Wasserstoffes in Sauerstoff zwischen 3800 und 2400°, in Luft zwischen 2100 und 1700°.

Die letzteren Zahlen können etwas niedrig erscheinen, wenn man sie mit dem Schmelzpunkte des Platins vergleicht, welcher auf 2000° berechnet ist. Allein hierbei hat man die spec. Wärme des Platins als constant angenommen, während sie mit der Temperatur variirt. Legt man das aus den Messungen von Dulong berechnete Gesetz dieser Veränderung zu Grunde, so würde das Platin bei 1400° schmelzen; die richtige Zahl liegt wahrscheinlich in der Mitte. Uebrigens ist die ganze Frage eine Controverse. Oberhalb der Temperaturen, die durch das Luftthermometer gemessen werden können, ist keine Temperatur mit Genauigkeit bekannt. (C. r. **84**. 407.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Anilinschwarz; Verfahren der Gebr. Köchlin, das *Grünwerden dieser Farbe zu verhüten*. Werden die Anilinschwarze sauren, reducirenden Agentien ausgesetzt, wie z. B. der schwefeligen Säure, dem Schwefelwasserstoffe (gelöst oder gasförmig), so nehmen sie eine grünliche Färbung an, die hauptsächlich von der mehr oder weniger vollständigen Umbildung in Emeraldin herrührt; letztere, im alkalischen Zustande blau, wird durch die kleinsten Mengen Säure grün. Es existirt nun eine höher oxydirte Substanz als das Anilinschwarz, die durch die reducirenden Alkalien oder Säuren nicht in Emeraldin umgewandelt wird und die man auf folgende Weise gewinnt. Das gedruckte und fixirte Anilinschwarz wird wie gewöhnlich entwickelt, dann aber in einer Küpe der Oxydation einer Säure bei einer Temperatur über 75° C. ausgesetzt. Schliesslich hat man die Stücke nur zu seifen oder einfach auszuwaschen. Von den Oxydationsmitteln, welche die besten Resultate liefern, führen wir an: Eisenoxyd, Chromsäure, einige leicht zersetzbare Chlorate, wie das Aluminiumchlorat etc. Als Eisenlösung benutzt man eine Oxydlösung, der man die 1- bis $1^1/_2$fache Gewichtsmenge 66 grad. Schwefelsäure hinzufügt, um zu verhindern, dass sich das Oxyd auf das Gewebe niederschlägt. Am besten verfährt man so, dass man davon 1—2 Grm. aufs Liter nimmt und 1—2 Lit. auf eine Küpe rechnet, in der man 6—7 Stück während einer halben bis einer Stunde bei 80° C. verarbeitet. Da die Eisenoxydsalze im Handel weniger verbreitet sind als die Oxydulsalze, so wird man die Lösung auf folgende Weise bereiten: 20 Kilgr Eisenvitriol werden aufgelöst in 60—70 Lit. Wasser und dann 5 Kilgr. doppelt chromsaures Kali und 15—19 Lit. 66 grad. Schwefelsäure hinzugefügt. Die oben angegebene Wassermenge ist nöthig, da sich die Flüssigkeit durch die Schwefelsäure erhitzt und das schwefelsaure Eisenoxyd weniger leicht löslich ist. Von dieser Flüssigkeit nimmt man dann 4—8 Lit. und verfährt wie oben. Für das Schwarz und Orange bedient man sich der Chromsäure, im Verhältniss von 3—400 Grm. auf eine Küpe und 6—8 Stück (3—400 Grm. des doppelt chromsauren Salzes und $^1/_4$ Lit. Schwefelsäure), indem man sonst wie beim Eisen verfährt. Für dauerhaftes Schwarz und Solidblaugenre muss ein kleiner Ueberschuss von Eisenoxydulsalz in der Lösung bleiben (Chromsäure würde das Blau zerstören). Für oben angegebenes Verhältniss hat man also dann statt 5 Kilgr. nur 4 Kilgr. doppeltchromsaures Kali zu nehmen. (Must.-Ztg. **26**. 57.)

Unterscheidung des Steinkohlenbenzins von Petrolbenzin. Hager hat vor einigen Jahren eine von Pusch zuerst aufgefundene Methode zu obigem Zwecke veröffentlicht (1875. 314), nach welcher Steinkohlenbenzin das Jod mit violettrother, das Petrolbenzin mit himbeerrother Farbe löst. Hiergegen findet sich im Archiv f. Pharmacie [3] 9. 564 eine Notiz folgenden Inhalts: „Pusch hat sich aber geirrt und sieht nun seine Meinung sowohl durch Flückiger, als auch durch Schaer berichtigt. Es ist nämlich gezeigt worden, dass in durch Krystallisation gereinigtem Benzol und Toluol sich das Jod mit Himbeerfarbe auflöst, mit violettrother dagegen in Pensylvanischem Petroleum, in Ligroïne, in verschiedenen Benzinfarben des Handels, wie in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es ist damit nicht ausgeschlossen, dass verschiedene Handelssorten Petroleumbenzin Jod mit verschiedener Farbe auflösen können.“ Auffallend ist, dass die Versuche von Pusch und Hager, obgleich unabhängig von einander ausgeführt, übereinstimmten. Andererseits ist weder in obigem Referate von dem im Handel gewöhnlich vorkommenden Steinkohlenbenzin noch von dem Petrolbenzin die Rede. Ein in Folge obiger Auslassung gemachter Versuch ergab auch wiederum dieselben Resultate. Jod löste sich in dem käuflichen Steinkohlenbenzin und Amerikanischen Petroleum mit violettrother, in dem Petrolbenzin mit himbeerrother Farbe, in zur Hand stehendem rectificirtem Oleum Petrae ebenfalls mit himbeerrother Farbe. Erwünscht wäre die Wiederholung der Versuche von anderer Seite. Das erwähnte Amerikanische Petroleum löste das Jod anfangs auch mit himbeerrother Farbe, jedoch war diese nach einer Stunde in Violett übergegangen. Diese Farbenänderung konnte auch bei dem Oleum Petrae nach Verlauf von ca. drei Stunden beobachtet werden. (Pharm. C.-H. **18**. 26.)

Die Verunreinigung der Luft durch künstliche Beleuchtung; von Fr. Erismann. Bei der Beurtheilung der künstlichen Beleuchtungsmittel vom Standpunkte der Gesundheitspflege aus hat man sowohl den Einfluss derselben auf das Sehorgan, wie den auf den Gesammtorganismus zu berücksichtigen, und zwar macht sich der letztere nach zwei Richtungen hin geltend: einmal, indem die Verbrennungsgase die Zusammensetzung der Athemluft ändern, dann, indem die Flammen der künstlichen Beleuchtungsmittel die Temperatur steigern. Vf. hat nach beiden Beziehungen vergleichende Messungen mit verschiedenen Beleuchtungsmaterialien angestellt. Die Versuche wurden in einem durch Holz und Glaswände abgeschlossenen Theile des Laboratoriums von 10 Cubmtr. Inhalt angestellt. Die Luft wurde aus diesem Raume durch Aspirationsvorrichtungen in verschiedenen Höhen entnommen, und durch gablige Theilung des Rohres eine Portion direct in Barytlösung geleitet, während eine zweite erst noch durch eine Röhre mit auf beständiger Rothgluth gehaltenem Kupferoxyd und dann in Barytlösung geleitet wurde; die erste Portion ergab den Gehalt der Luft an Kohlensäure, die zweite den Gehalt an anderen Kohlenstoffverbindungen. Die zur Vergleichung

benutzten Beleuchtungsmaterialien waren Stearinkerzen, Rüböl, Petroleum und Leuchtgas; sie brannten 8 Stunden lang in dem Versuchsraume mit möglichst gleichmässiger Flamme und zwar von den Kerzen jedes Mal gleichzeitig 6. Die Resultate der Messungen können keinen Anspruch auf absolute Exactheit machen, weil bei denselben eine ganze Reihe von schwer, oder gar nicht zu beseitigenden Ungenauigkeiten vorkommen; gleichwohl haben sie das Interesse relativer Vergleichungen. Es ergiebt sich aus den in Tabellen zusammengestellten Zahlenwerthen zunächst, dass unter allen Umständen und bei allen Sorten künstlicher Beleuchtung die Luft eines abgeschlossenen Raumes mehr Kohlensäure und organische kohlenstoffhaltige Substanzen enthält, als bei Abwesenheit künstlicher Beleuchtung; doch war in den Versuchen des Vf's. die Menge der Kohlensäure niemals grösser als 0,6 oder 0,7 pro Mille, während der Gehalt an sonstigen Kohlenstoffverbindungen ein sehr variabler gewesen, so dass der Kohlensäuregehalt nicht den richtigen Maassstab für die Luftverderbniss abgiebt. Die in der Luft des Versuchsraumes wirklich gefundene Kohlensäure war nur ein sehr geringer Bruchtheil von derjenigen, welche durch den Verbrennungsprocess entstanden war, so dass der weitaus grösste Theil derselben unter dem Einflusse der natürlichen Ventilation entwichen war. Zur Vergleichung der relativen Verunreinigung der Luft durch die genannten vier Beleuchtungsmaterialien war der Gehalt der Luft an Kohlensäure und an Kohlenstoffverbindungen auf eine Lichtstärke von 6 Normalkerzen reducirt, und es stellte sich dabei heraus, dass das Petroleum bei guter Construction der Lampen der Atmosphäre nicht nur weniger Kohlensäure, sondern, was viel wichtiger ist, weniger Producte der unvollkommenen Verbrennung mittheilt, als die übrigen Beleuchtungsmaterialien: und ferner, dass Stearinkerzen, die gleiche Lichtstärke vorausgesetzt, die Luft am meisten verunreinigen. Ueber die Temperatursteigerung, welche die vier Beleuchtungsmittel hervorbringen, hat Vf. gleichfalls, und zwar an vier verschiedenen Stellen des Versuchsraumes, Messungen angestellt. Es zeigte sich, dass die Temperatur der unteren Luftschichten bis zu einer Höhe von 1,5 Mtr. während der achtstündigen Dauer der Versuche nur sehr unbedeutend, durchschnittlich um 2—3° stieg, während die Temperatur der oberen Schichten namentlich der unmittelbar an der Decke erheblich zunahm; diese Zunahme betrug für Leuchtgas, Rüböl und Petroleum 10,—10,8°, für Kerzen aber nur 4°. Wenn man aber den photometrischen Lichteffect der Flammen während der Versuche berücksichtigt, so ergiebt sich, dass bei gleicher Lichtstärke Rüböl und Gas die Temperatur bedeutend mehr steigern als das Petroleum, so zwar, dass die Wirkung des letzteren ungefähr derjenigen der Kerzen gleichkam. (Ztschr. f. Biol. **12**. 315; Pol. Notizbl. **32**. 37.)

Ueber Bilifuscin, von Arth. Simony. (Schluss aus voriger Nummer.) Dieser Farbstoff ist in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht, in Essigsäure und rauchender Chlorwasserstoffsäure etwas schwerer löslich, und zwar mit drachenblutrother Farbe. Diese Lösung zeigt, selbst bei sehr starker Verdünnung, einen scharf begrenzten Absorptionsstreifen zwischen *E* und *F*, der dem des Urobilins in saurer Lösung sehr ähnlich ist und wie dieser auf Zusatz von Alkalien verschwindet, um beim abermaligen Ansäuern wieder zum Vorschein zu kommen. Die rothe, saure Lösung dieses Farbstoffes ändert sich nicht beim Stehen an der Luft, nicht beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, indem sowohl Farbe als Absorptionsstreifen unverändert bleibt. Die Lösung des Farbstoffes in alkalischen Flüssigkeiten ist olivengrün, wird aber durch Ansäuern sofort roth. Aus alkalischen Flüssigkeiten lässt sich der Farbstoff nicht ausschütteln. Denselben Farbstoff erhält man, wenn man frische Leichengallen mit Chloroform schüttelt, dieses abzieht, verdampft, den schmierigen Rest mit Alkohol extrahirt, um Bilirubin zu entfernen, das filtrirte Extract mit viel Barythydrat kocht und nun ganz wie im Vorigen verfährt. Kleine Mengen Cholestearin entfernt man am besten durch Lösen in wässerigem Ammoniak, Filtriren, Ansäuern und Ausschütteln mit Chloroform, welches dann den Farbstoff rein zurücklässt. Auch hier ist das Bilifuscin der Farbstoff, aus dem die erwähnte rothe Substanz entsteht, indem jenes, wie schon Brücke bekannt war, zum Theil beim Ausschütteln von Leichengallen mit dem Bilirubin ins Chloroform übergeht. Vom Urobilin unterscheidet sich unser rother Farbstoff durch die olivengrüne Farbe der ammoniakalen Lösung, die beim Urobilin gelbroth ist; durch den völligen Mangel einer Fluorescenz beim Mischen mit Ammoniak und Chlorzink; endlich dadurch, dass er sich in concentrirter Salpetersäure mit schön purpurrother Farbe löst, welche Lösung nur sehr langsam ins Gelbe abblasst. Behandelt man umkrystallisirtes Bilirubin (Cholepyrrhin) mit Barythydrat und Essig-Chlorwasserstoffsäure in der beim Bilifuscin angeführten Art, so erhält man eine tiefgrüne Flüssigkeit, die völlig einer Lösung von Chromalaun gleicht, und aus welcher sich Biliverdin und Cholecyanin isoliren lassen. Das Bilifuscin schien noch nicht die nöthigen Garantien der völligen Reinheit, wie sie eine Elementaranalyse erfordert, zu besitzen. Sollte es bei grösseren Mengen an Material gelingen, absolut reines Bilifuscin zu erhalten, oder aus Bilirubin darzustellen, so wird die Analyse nachträglich zur Veröffentlichung gelangen (Wien. Sitzungsb. **73**. III. Abth.; vom Vf. mitgetheilt.)

Krystallinische Substanz aus der Rinde von Xanthoxylum fraxineum, von Lloyd. Die aus dieser Rinde gewonnene Substanz ist farb- und geschmacklos, unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser; etwas löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol, wird durch Salpetersäure gelb gefärbt, ist in Schwefelsäure leicht löslich und wird daraus durch Wasserzusatz wieder gefällt. Die schwefelsaure Lösung zersetzt sich bei 100° unter Entwickelung von

schwefliger Säure und Abscheidung eines schwarzen Niederschlages. Alkalische Kupfervitriollösung wird nicht reducirt, Prüfung auf Glykose gab kein Resultat. (Amer. J. of Pharm. [4] 6. 226; Arch. Pharm. [3] 10. 89.)

Technische Notizen.

Abwaschbare Gypsabgüsse, von R. Jacobsen. Man stellt sich eine möglichst neutrale Seife aus Stearinsäure und Natronlauge her, löst sie in etwa dem zehnfachen ihres Gewichtes heissem Wasser auf und tränkt die Figur mit der so heiss als möglich anzuwendenden Seifenlösung durch Begiessen oder Eintauchen. Ein solcher Ueberzug ist farblos, stösst das Wasser ab, duldet ein Abwaschen selbst mit lauwarmem Seifenwasser und hält keinen Staub fest. Die Waschbarkeit des Ueberzuges beruht darauf, dass das stearinsaure Natron in kaltem Wasser unlöslich und erst in heissem Wasser löslich ist. Zum Reinigen so präparirter Gypsabdrücke ist lauwarmes Wasser ausreichend, Seifenwasser gar nicht erforderlich. Nicht präparirte Gypsabgüsse werden gewöhnlich von Staub durch Abwaschen mit Seifenwasser gereinigt; nach Vf's. Versuchen muss er annehmen, dass hierbei zwar im Augenblicke der grösste Theil des Schmutzes fortgenommen wird, dafür aber eine dünne Seifenschicht zurückbleibt, die später um so schneller den Staub annimmt und zurückhält. Versuche, den Gyps zuerst mit Alaun und dann mit Seifenlösung zu behandeln und so den Gyps mit einer wasserunlöslichen Thonerdeseife zu imprägniren, gaben einen zwar wasserfesten, aber den Staub begierig aufnehmenden Ueberzug. Ebenso verhielt sich ein Ueberzug, mit einer Lösung von stearinsaurer Thonerde in Benzol gemacht. Man kann den Gyps auch dadurch abwaschbar machen, dass man ihn mit einer Lösung von möglichst heller, wenig oxydirter Oelsäure in Petroleumäther tränkt. Diese Lösung wird kalt auf den Gypsgegenstand so oft aufgetragen, als der Gyps davon noch absorbirt: der Ueberschuss ist abzuwischen. Nachträgliches Verseifen des Ueberzuges von Oelsäure, z. B. durch Bestreichen mit Kalkwasser, ist nicht rathsam, da die entstandene Kalkseife zwar energisch das Wasser abstösst, dafür aber um so leichter und hartnäckiger später Staub aufnimmt und zurückhält, ähnlich wie die lithographische Zeichnung, ebenfalls eine fettsaure Kalkverbindung, leicht Staub und Farben annimmt. Der mit Oelsäure imprägnirte Gyps darf nicht mit Seifenwasser gewaschen werden, weil dieser die Oelsäure aufnehmen würde, sondern ist vom Staube durch Abreiben mit Oelsäure sehr leicht zu reinigen. Wenn man keine zu dunkle Oelsäure verwendet, ist der gelbliche Farbenton, den der Gyps durch diese Präparation erhält, nicht störend. Jedenfalls giebt das zuerst beschriebene Ueberziehen mit heisser Stearinseifenlösung die besten Resultate und ist besonders bei voluminösen Gypsabgüssen zu empfehlen, da eine einfachere Manipulation als das Uebergiessen wohl nicht denkbar ist; bemerkenswerth ist, dass hierbei nicht alle Gypssorten gleich gut das heisse Stearin aufnehmen. Bei dem gebräuchlichen Stearinisiren müssen die Gegenstände bekanntlich in ein Bad von geschmolzenem Stearin gebracht werden. Seit über Jahresfrist haben sich mit Stearinseife getränkte Gypsgegenstände unverändert erhalten und Verf's. Ansicht nach den Anforderungen, welche vom Preussischen Ministerium im Januar 1875 in einer Preisaufgabe gestellt worden, entsprochen, d. h. also ein Ueberzug mit Stearinseife: 1. vermindert die Stärke des Abgusses nicht, 2. die Feinheit der Form wird absolut erhalten, 3. der Gyps behält seine Farbe, 4. Abwaschungen mit lauwarmem Seifenwasser (wie oben bemerkt, genügt einfach lauwarmes Wasser) hält der Ueberzug aus, 5. Grösse u. Form der Gypsabgüsse bilden kein Hinderniss für die Anwendung. (Ind.-Bl. 14 6.)

Abscheidung von Gold und Silber aus Kupfermutterwässern, von G. J. Snelus. (Engl. Patent.) — In die Mutterlösungen, die sich beim Gewinnen des Kupfers auf nassem Wege ergeben, wird nach Zusatz von Kochsalz, wenn solches nicht schon zugegen war, Schwefelsäure eingeleitet; es fällt Kupfer in Gestalt von Chlorür aus. Die klare überstehende Lösung wird abgezogen und das in demselben noch enthaltene Kupfer mittels Eisen niedergeschlagen. Das gefällte Chlorür, an dem das Silber und Gold haften, wird in Kochsalzlösung oder sonst einem das Chlorür und das Silberchlorid lösendem Mittel gelöst und so vom Golde getrennt. Die beiden zurückbleibenden Metalle werden wieder mit Schwefelsäure niedergeschlagen, der Niederschlag wird mit Kreide erhitzt und aus dem Producte das Silber durch Kochsalzlösung vom Kupferoxydul getrennt. (Ber. Chem. Ges 9. 1697.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 17. Chemisches Central-Blatt. 25. April 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Carré, Ueber die *Fabrication von Kohlencylindern zur Erzeugung des elektrischen Lichtes.* Vf. hat bereits darauf hingewiesen, dass das Imprägniren dieser Kohlen mit gewissen Salzen oder mit Borsäure den Lichteffect des Volta'schen Bogens erhöhe und modificire. Er hat diese Versuche fortgesetzt und seine Erfahrungen dadurch bereichert. Es wurde dazu keine Retortenkohle angewendet, da diese für Flüssigkeiten fast undurchdringlich ist, sondern die Kohlencylinder wurden künstlich erzeugt und dabei gleich die betreffenden Körper in Pulverform zu 3—8 p. c. beigemengt. Hierbei ergab sich Folgendes: Kali und Natron verdoppeln die Länge des Lichtbogens, machen ihn geräuschlos, verbinden sich mit dem Silicium der Kohle u. reissen dasselbe in Form geschmolzener Glaskügelchen mit fort, wodurch der Glanz des Lichtes im Verhältnisse von 1,25:1 erhöht wird. Kalk, Magnesia und Strontian steigern die Leuchtkraft im Verhältnisse von 1,30 bis 1,50 zu 1 u. färben das Licht verschieden. Eisen und Antimon steigern die Intensität im Verhältnisse von 1,60 oder 1,70:1. Borsäure erhöht die Dauer der Kohlen, indem sie dieselben mit einer glasigen Hülle umgiebt, welche den Sauerstoff der Luft abhält, ohne doch die Leuchtkraft zu vermindern. Gleichzeitig eignen sich diese Kohlen zur Darstellung der entsprechenden Spectren. Zur Darstellung derselben wird die fein gepulverte Holzkohle zuerst mit alkalischen Laugen, Säuren, Königswasser etc. gewaschen, dann mit Syrup, Leim, fetten Oelen, Harzen oder dergl. zu einem Teige verarbeitet und durch Pressen unter einem Drucke von wenigstens 100 Atmosphären in Cylinderform gebracht. Derartige Kohlen werden in Frankreich bereits fabrikmässig dargestellt. Sie sind 3 bis 4 Mal so fest und härter als die Retortenkohle, lassen sich in beliebiger Länge und Dicke darstellen und erzeugen ein sehr homogenes und stabiles Licht. (C. r. **84**. 346.)

C. Scheibler, *Apparat zum Austrocknen fester u. flüssiger Substanzen im luftverdünnten Raume.* (Pol. J. **223**. 312.)

Fr. Frerichs, Ueber einige *neue Apparate* für den Gebrauch im chemischen Laboratorium: 1. Ein neuer Filtrirapparat, 2. Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte, 3. Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichtes. (Ann. Chem. **185**. 193.)

3. Anorganische Chemie.

F. W. Shaw und **T. Carnelly**, Ueber den *Einfluss des Schwefelammoniums auf die Wirkung verschiedener Lösungen auf Kupfer.* Blanke Stücke Kupferblech von bekannter Oberfläche wurden durch Eintauchen in verdünntes Schwefelammonium mit einer dünnen Schicht von Sulphid überzogen und darauf gewaschen. Man setzte diese Bleche nun der Einwirkung von destillirtem Wasser und verschiedenen Lösungen aus und verglich die Wirkung mit derjenigen, welche ein anderes Stück reines Kupfer erlitt. Hierüber wurden Tabellen ausgefertigt, woraus sich ergab, dass der Sulphidüberzug den Angriff des Wassers nicht verhütet, sondern im Gegentheile steigert, und zwar bei gewöhnlicher sowohl als bei

erhöhter Temperatur. Dies rührt her von der oxydirenden Wirkung der im Wasser enthaltenen Luft Bei Salzlösungen dagegen erwies sich der Ueberzug als ein Schutzmittel. Die Versuche wurden ausgeführt mit salpeters., schwefels. und kohlens. Kalium, Chlornatrium, salpeters. und kohlens. Natrium, schwefels. Magnesium, Chlorammonium, salpeters. und schwefels. Ammonium. (Chem. N. **35**. 82.)

4. Organische Chemie.

J. Kanonnikoff und **M. Saytzeff**, Zur *Darstellung des Jodallyls und des Essigsäureanhydrids*. (Ann. Chem. **185**. 191; C.-Bl. 1877. 3.)

M. Saytzeff, *Synthese der Diallyloxalsäure*. (Ann. Chem. **185**. 183; C.-Bl. 1876. 195; 1877. 4.)

C. Böttinger, Die *trockne Destillation der Glycerinsäure*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 266.)

H. E. Armstrong, Ueber Kekulé's u. Ladenburg's *Benzolformel*. (Chem. N. **35**. 61.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber die *Chlorderivate des Benzols*: Tri- und Tetrachlorbenzol. Mit der Entdeckung dieser Verbindungen ist die Reihe der Chlorsubstitutionsproducte des Benzols vollständig abgeschlossen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 270.)

C. Wachendorff, Ueber einige *Halogenderivate der isomeren Nitrotoluole*: Paranitrobenzylbromid, $C_6H_4.NO_2.CH_2Br$, Paranitrobenzylenbromid, $C_6H_4.NO_2.CHBr_2$, Paranitrobenzotribromid, Paranitrobenzylchlorid, $C_6H_4.NO_2.CH_2Cl$, Metachlorparanitrotoluol, Nitrochlorbenzoësäure, Metanitrobenzylbromid, $C_6H_4.NO_2.CH_2Br$, Metanitrobenzylenbromid, $C_6H_4.NO_2.CHBr_2$, Dibromorthonitrotoluol, $C_6H_3.Br_2.NO_2.CH_3$. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende: 1. Paranitrotoluol nimmt unter geeigneten Bedingungen ein od. zwei Atome Brom in die Seitenkette auf; der Eintritt eines dritten Atomes Brom erfordert eine höhere Temperatur und erfolgt nicht ohne gleichzeitige Nebenreactionen und tiefgehende Zersetzungen. 2. Chlor wirkt auf Paranitrotoluol nicht so leicht ein wie Brom, es gelingt nur ein Atom Chlor in die Methylgruppe einzuführen. 3. Durch Einwirkung von Antimonperchlorid auf Paranitrotoluol entsteht ein wahres Substitutionsproduct des Nitrotoluols: Paranitrometachlortoluol, ein Isomeres des unter 2. erwähnten Paranitrobenzylchlorides. 4. Aus Metanitrotoluol bildet sich sehr leicht, durch Aufnahme von einem oder zwei Atomen Brom, Metanitrobenzylbromid und Metanitrobenzylenbromid. Drei Atome Brom vermögen in die Seitenkette des Nitrotoluols nicht einzutreten. 5. Gegen Chlor verhält sich Metanitrotoluol auch bei relativ hoher Temperatur sehr indifferent. 6. Brom wirkt auf Orthonitrotoluol schon bei 100° im zugeschmolzenen Rohre ein; indess bildet sich kein Orthonitrobenzylbromid, sondern das Brom ersetzt die Benzolwasserstoffe und bildet ein Dibromsubstitutionsproduct des Orthonitrotoluols. — Ausserdem lassen sich noch gewisse Regelmässigkeiten erkennen, auf welche sich der Reactionsprocess zwischen Brom, resp. Chlor und den drei isomeren Nitrotoluolen zurückführen lässt, worauf wir verweisen. (Ann. Chem. **185**. 259; C.-Bl. 1876. 773.)

Fr. Goppelsröder, *Elektrochemische Studien über die Benzolderivate*. Forts. von 1876. 677. II. Elektrolyse einer Anilinsalzlösung mit Ueberschuss von Anilin; III. Elektrolyse der Toluidine; IV. Elektrolyse der Gemische des Anilins und der Toluidinisomeren. (Pol. Journ. **223**. 317.)

E. Chevreul, Bemerkung zu der Mittheilung von Radziszewski über die *Phosphorescenz organischer Körper* (S. 166). Vf. macht darauf aufmerksam, dass er bereits im Jahre 1824 eine Untersuchung veröffentlicht habe über die gleichzeitige Einwirkung des gasförmigen Sauerstoffes und der Alkalien auf organische Substanzen, aus welchen hervorgeht, dass zahlreiche organische Substanzen, welche sich an der Luft innerhalb einer gewissen Zeit nicht verändern, in Berührung mit alkalischen Lösungen doch eine mehr oder weniger rasche Oxydation erleiden. (C. r. **84**. 323.)

W. H. Perkin, Ueber die *Bildung von Cumarin, Cinnamyl und anderen homologen Säuren aus aromatischen Aldehyden*. Indem Vf. an eine vorläufige Notiz erinnert, welche er vor 2 Jahren (1875. 85. 181) gegeben hat, führt er diesen Gegenstand in der vorliegenden Abhandlung weiter aus. Erfand, dass zwischen siedendem Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Reaction erfolgt unter Bildung einer Säure, welche nach der Reinigung sich identisch mit der Cinnamylsäure erwies. Unter Anwendung von Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid an Stelle des Acetates wurde *Phenylcrotonsäure*, $C_6H_5.C_3H_4.COOH$, erhalten. Dieselbe krystallisirt in feinen langen farblosen Nadeln, welche bei 82—84° schmelzen. *Phenylangelicasäure*, $C_6H_5.C_4H_6.COOH$, wurde auf ähnliche Weise unter Anwendung von Buttersäureanhydrid erhalten. Sie krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 101°. Mit Bernsteinsäureanhydrid entstand eine Säure, welche die Zusammensetzung der Phenylcrotonsäure hatte, aber von derselben in ihren Eigenschaften abwich. Vf. nennt sie *Isophenylcrotonsäure*. Die Versuche wurden noch mit anderen Aldehyden, namentlich mit Cumin-, Zimmt-, Anis- und Methylsalicylaldehyd fortgesetzt, wodurch 16 verschiedene Säuren erhalten wurden. Vf. fand, dass das Calciumsalz der *Cumenylakrylsäure*, erhalten aus Essigsäureanhydrid und Cuminaldehyd bei 90—100° 1 Atom Sauerstoff absorbirt und

dadurch in das Calciumsalz einer neuen Säure übergeht, welche genauer untersucht wird. Die Cumenylakrylsäure nimmt ferner, wenn sie mit Natriumamalgam und Wasser behandelt wird, 1 Wasserstoffatom auf und geht in die krystallisirbare Hydrocumenylakrylsäure über, welche bei 70° schmilzt. Bei vorsichtigem Erhitzen zersetzt sie sich in Kohlensäureanhydrid und einen Kohlenwasserstoff, das *Isopropylvinylbenzol*, $C_6H_4(C_3H_7)(C_2H_3)$, welcher ein bei 195—200° siedendes Oel von stark aromatischem Geruche darstellt. Die *Methylparaoxyphenylcrotonsäure*, erhalten aus Anisaldehyd und Propionsäureanhydrid, giebt unter ähnlichen Umständen das Anethol, $C_6H_4(OCH_3)(C_3H_5)$, während die entsprechende Akryl- und Angelicasäure die homologen Verbindungen $C_6H_4(OCH_3)(C_3H_3)$ und $C_6H_4(OCH_3)(C_4H_7)$ geben. Durch Behandlung von Methylsalicylaldehyd mit Essigsäure-, Propionsäure- und Buttersäureanhydrid bei Gegenwart der entsprechenden Natriumverbindungen erhält man drei Säuren:

Methylorthoxyphenylakrylsäure oder *Methylcumarinsäure*, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_2.COOH$;
Methylorthoxyphenylcrotonsäure, $C_6H_4(OCH_3)C_3H_4.COOH$; und
Methylorthoxyphenylangelicasäure, $C_6H_4(OCH_3)C_4H_6.COOH$.

Die Methylverbindung einer Säure von derselben Zusammensetzung wie die Methylcumarinsäure wurde durch Erhitzen von Natriumcumarin (dargestellt durch Erhitzen von Cumarin in alkoholischer Lösung mit Natronhydrat) mit Methyljodid auf 100° erhalten. Durch Verseifung des Aethers entstand eine mit der Methylcumarinsäure isomere Säure, welche bei 88—89° schmilzt und von dem Vf. *α-Methylorthoxyphenylakrylsäure* genannt wird. Diese Methylverbindung erleidet beim Erhitzen auf 150° eine isomere Umwandlung, und wenn sie nun verseift wird, so erhält man daraus eine bei 182—183° schmelzende Säure, welche in jeder Beziehung identisch ist mit der aus Methylsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid erhaltenen. Auch die Säure selbst erleidet, wenn sie bis zu ihrem Siedepunkte erhitzt wird, diese isomere Umwandlung. Vf. beschreibt zahlreiche Salze, Chloride und Amide dieser verschiedenen Säuren und schliesst mit theoretischen Betrachtungen über die Entstehung und Constitution dieser Körper. (Chem. N. **35**. 62.)

Ferd. Tiemann und **Herm. Herzfeld**, Zur *Synthese des Cumarins aus Salicylaldehyd*. Wenn Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt wird, so entsteht ein Product, aus welchem sich beim Behandeln mit Wasser ein nach Cumarin und Essigsäure riechendes Oel abscheidet. Wenn man dasselbe in Aether löst u. die ätherische Lösung mit verdünnter wässeriger Lösung von Natriumcarbonat schüttelt, so geht die letztere in eine krystallisirbare Säure über, während im Aether das Cumarin zurückbleibt. Die genannte krystallisirbare Säure ist *Acethylorthocumarinsäure*, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH=CH-COOH \\ OC_2H_3O \end{matrix}$.

Aus dieser lässt sich mittels verdünnter Kalilauge die *Orthocumarinsäure* selbst, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH=CH-COOH \\ OH \end{matrix}$, darstellen. Letztere lässt sich mittels Natriumamalgam u. Wasser zu *Hydroorthocumarsäure (Melilotsäure)* reduciren. Das bei der erstgenannten Reaction (Einwirkung von Essigsäureanhydrid etc. auf Salicylaldehyd) entstandene Cumarin muss aus dem Acetylanhydrid der Acethylorthocumarinsäure durch Abspaltung von Essigsäureanhydrid entstanden sein, und ebenso müsste dasselbe aus der letztgenannten Säure selbst durch Abspaltung von Essigsäure entstehen. Dies ist durch den Versuch bestätigt worden. Wenn man die Acetylorthocumarsäure gelinde über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entwickeln sich bald stechend riechende Dämpfe von Essigsäure und es bleibt schliesslich ein dickflüssiges, stark nach Cumarin riechendes Oel zurück. Man löst dieses in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, um Spuren unzersetzter Acetylorthocumarsäure zu entfernen. Lässt man den Aether langsam verdunsten, so scheidet sich Cumarin in Krystallen aus. Hierdurch wird die für das Cumarin aufgestellte Formel, $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ O-CO \end{matrix} \right.$ von Neuem bestätigt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 283.)

C. Böttinger, Ueber den *Indigo*. Von der Annahme ausgehend, dass dem Indigo ein Molek. mit 8 Kohlenstoffatomen zukomme, stellte Vf. sich die Frage, was wird aus dem 8 Kohlenstoffatome, z. B. bei der Bereitung der Anthranilsäure, deren Schmelzpunkt er bei 143° fand, nach der Liebig'schen Methode. Der Versuch ergab, dass der Indigo neben 28 p. c. seines Gewichtes Anthranilsäure nur Ameisensäure als wohl charakterisirte Substanz liefert, so dass die Aufstellung der Gleichung:

$$C_8H_5NO + O + 2H_2O = C_7H_5(NH_2)O_2 + CH_2O_2$$

wohlberechtigt erscheint. Derselbe Versuch lehrt, dass das 8. Kohlenstoffatom des Indigos direct an ein Wasserstoffatom gebunden ist und weiter ist nur die Voraussetzung betreffs der 8 Kohlenstoffatome richtig, dass man die Constitution dieses Farbstoffes durch das Schema $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ N \end{matrix} > CH$ auszudrücken vermag. Ebenfalls erscheint der Schluss nicht unstatthaft, die Körper Ortho- $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ COOH \end{matrix}$ u. CH_2O_2 als Generatoren des Indigos zu betrachten.

Die angeführte Formel ist bereits von Baeyer in Betracht gezogen worden. (Ber. Chem. Ges. **10**. 269.)

W. H. Perkin, Ueber *Acetyl- und Nitroderivate des Alizarins*. In seiner Untersuchung über das Anthrapurpurin (J. Chem. Soc. **26**. 430) hat Vf. gezeigt, dass das Triacetylanthrapurpurin, sowie das Diacetylalizarin durch Salpetersäure in Verbindungen umgewandelt werden, welche, in Kali gelöst und durch Säure gefällt, Farbstoffe geben, die sich von den von Anthrapurpurin und Alizarin derivirenden unterscheiden. Er hat diesen Gegenstand weiter verfolgt u. zu diesem Zwecke sich zunächst mit dem Alizarin beschäftigt. Diacetylalizarin stellte Vf. früher durch Erhitzen von Alizarin mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren dar. Jetzt hat er gefunden, dass man es auch durch directes Erhitzen in Gefässen mit einem grossen Ueberschusse von Essigsäureanhydrid erhält. Kocht man die Mischung beider einige Stunden lang, so geht sie zuletzt in einen Krystallbrei über. Das Sieden wurde einen Tag lang fortgesetzt, so dass kein unverändertes Alizarin mehr vorhanden sein konnte, und das Product dann zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, getrocknet, durch Abpressen von der anhaftenden Essigsäure befreit und in siedendem Benzol gelöst Aus dieser Lösung schieden sich zuerst beim Abkühlen goldgelbe schuppenförmige Krystalle, später aber andere von gelblichrother Farbe ab. Durch genaue Ueberwachung der Krystallisation und Abgiessen der Mutterlauge, sobald sich aus ihr die letztgenannten Krystalle abzuscheiden begannen, konnte man beide Arten von einander trennen. Es ergab sich, dass die zuerst sich abscheidenden gelben Krystalle Monacetylalizarin, die später erscheinenden gelbrothen dagegen Diacetylalizarin waren. Hiernach ist es zur Darstellung von Diacetylalizarin nöthig, das Kochen mit Essigsäureanhydrid lange genug fortzusetzen. — Diacetylalizarin wurde fein zerrieben und nach und nach zu Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. gesetzt, wobei man mit Eis abkühlte; es löst sich darin und die Säure nimmt die Farbe des Broms an. Diese Lösung wurde mit überschüssigem Wasser behandelt und gab einen gelben Niederschlag, welchen man sammelte, mit kaltem Wasser gut auswusch und nach vollständiger Beseitigung der Säure mit Wasser kochte, um eine kleine Menge eines orangegelb gefärbten Nebenproductes zu entfernen. Der unlösliche Rückstand wurde dann in heisser verdünnter Kalilauge gelöst, wodurch eine blauviolette Lösung entsteht; diese wurde mit Salzsäure angesäuert und dadurch reichliche Mengen eines gelben Niederschlages erhalten. Man wusch letzteren, trocknete ihn und krystallisirte einige Male aus Alkohol um. Die Ausbeute war eine geringe. Die Zusammensetzung des so erhaltenen *Nitroalizarins* ist $C_{14}H_7(NO_2)O_4$. Es krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in schönen goldgelben Nadeln, ist wenig löslich in Wasser, löst sich in Kalilauge mit blauvioletter Farbe und diese Lösung zeigt im Spektrum zwei Absorptionsstreifen, ähnlich denen des Alizarins. Die Lösung in Ammoniak ist ebenfalls violet. Mit Salpetersäure oxydirt giebt es eine krystallinische Säure, welche anscheinend Phtalsäure ist. Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam in alkoholischer Lösung) wird es in *Amidoalizarin* umgewandelt. Dieses krystallisirt in kleinen schwarzen Nadeln mit grünlichem Metallreflexe, löst sich in Alkohol zu einer schön carmoisinrothen, schwach fluorescirenden Flüssigkeit und in Alkalien mit ähnlicher Farbe. Es scheint mit Säuren keine Verbindungen zu geben und wird durch Salpetersäure zersetzt. Mit schwefelsaurer Thonerde gekocht giebt es eine schöne purpurrothe Lösung, aus welcher durch Ammoniak ein purpurrother Lack gefällt wird. Die alkoholische Lösung zeigt im Spektroskop zwei Absorptionsstreifen und ausserdem noch einen dritten bei *F*; der erste liegt ein wenig hinter *D*, der zweite nahe bei *E*. Wenn Nitroalizarin mit conc. Schwefelsäure etwas stark erhitzt wird, so entweicht schweflige Säure und auf Zusatz von Wasser wird Amidopurpurin gefällt. Das durch diese bemerkenswerthe Reaction erhaltene Product wurde nicht analysirt, doch zeigte es sich stickstoffhaltig und zeigte im Spektroskop, sowie in seinem Verhalten zu Beizmitteln das für letzteres charakteristische Verhalten. Das Nitroalizarin färbt Thonerdebeizen hellorangeroth; Eisenbeizen färbt es purpurroth. Amidoalizarin färbt Thonerdebeizen purpurn und Eisenbeizen stahlblau. Seidenfaser wird von diesen Farbstoffen ohne Beizen gefärbt und zwar von ersterem goldgelb, von letzterem carmoisinroth. (Journ. Chem. Soc. 1876. **2**. (**30**.) 578.)

L. Mutschler, Ueber *Cyclamin, Primulin und Primulacampher*. Das Cyclamin ist ein krystallisirbares Glykosid, das sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glykose und Cyclamiretin spaltet. Es ist identisch mit dem in der Primulawurzel vorkommenden Glykoside (Primulin) und scheint überhaupt in der Familie der Primulaceen allgemein verbreitet zu sein. Es ist wahrscheinlich auch identisch mit dem Saponin. Die Spaltung des Cyclamins in Glykose und Cyclamiretin gelingt nicht blos durch verdünnte Säuren, sondern auch durch längeres Erhitzen mit Wasser, beim Erwärmen des trockenen Körpers in zugeschmolzenen Röhren, sowie bei Einwirkung des Sonnenlichtes auf die wässerige Lösung; ebenso wirken Hefe und Emulsin. Bei Einwirkung von Kalihydrat auf Cyclamin bildet sich Ameisensäure und Buttersäure. Die Einwirkung von Salpetersäure liefert neben nitrirten Producten zuletzt Oxalsäure. Mannit ist kein Bestandtheil der Primulawurzel. Der Primulacampher ist

ein Bestandtheil der Primulawurzel. Derselbe besitzt die empirische Formel $C_{22}H_{24}O_{10}$ und giebt bei der Einwirkung von Kalihydrat Salicylsäure. (Ann. Chem. **185**. 214.)

P. Cazeneuve und **O. Caillon**, *Rasche Extraction des Caffeïns.* Zur Darstellung des Caffeïns benutzt man in der Regel den Thee, welcher davon mehr enthält als der Kaffee. Man pflegt zu diesem Zwecke den Thee mit heissem Wasser zu erschöpfen, die Auszüge mit basisch essigsaurem Blei und etwas Ammoniak zu versetzen, zu filtriren, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, abermals zu filtriren und zur Krystallisation zu bringen. Vf. empfiehlt statt dessen directe Einwirkung von Kalk auf den Thee, wodurch er sehr befriedigende Resultate erhalten hat. Schwarzer Thee wird mit seinem 4fachen Gewichte siedenden Wassers übergossen; sobald die Blätter erweicht sind, setzt man das gleiche Gewicht frisch gelösten Kalk hinzu, mischt und trocknet das Ganze im Wasserbade ein. Der trockne Rückstand wird dann mit Chloroform erschöpft und das Chloroform abdestillirt. Man erhält auf diese Weise ein Gemenge von Caffeïn und einer harzigen durch Chlorophyll grün gefärbten Substanz. Diesen Rückstand nimmt man mit siedendem Wasser auf, filtrirt durch ein nasses Filter, dampft das Filtrat vorsichtig im Wasserbade ein und erhält sogleich eine schöne Krystallisation von weissem seideglänzenden Caffeïn. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 199.)

E. Schmidt und **R. Köppen**, Zur Kenntniss des *Veratrins.* (Ann. Chem. **185**. 224; C.-Bl. 1876, 663.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Alb. Fitz, Ueber *Rhizomyceten-Gährungen.* 2.: Glycerin, Mannit, Stärke, Dextrin. (Ber. Chem. Ges. **10**. 276.)

S. Cloëz, Ueber den *normalen Kupfergehalt des Blutes der wilden pflanzenfressenden Thiere.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N.-S.] **27**. 196.)

H. Ch. Bastian, Ueber die *Gährung des Harns.* Der Streit, welcher zwischen dem Vf. und Pasteur im Juli vorigen Jahres begann, ist seitdem lebhaft fortgeführt worden, wie die verschiedenen seit jener Zeit von uns gebrachten Citate zeigen. Er dreht sich hauptsächlich darum, ob das Kali, welches zum Eintritt der Gährung dem Harne zugesetzt wurde, die Keime von Bakterien zuführen könne oder nicht. P. hat in seiner letzten Bemerkung an B. die Aufforderung gestellt, seinen Versuch nochmals unter der Bedingung auszuführen, dass er die Kalilauge vor dem Zusatze 20 Min. lang auf 110° oder 5 Min. auf 130° erhitze. B. theilt nun mit, dass er Versuche dieser Art in der letzten Zeit zu wiederholten Malen und mit grossen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt habe. Die Kalilauge wurde bei der einen Versuchsreihe in eine Röhre geschlossen und 60 Min. lang auf 110°, bei einer anderen Versuchsreihe in derselben Weise 20 Stunden auf 110° erhitzt. Die Resultate, welche mit „sterilem Urin" angestellt wurden, waren ganz übereinstimmend und durchaus mit denen vergleichbar, zu denen Kalilauge gedient hatte, die nur auf 100° erhitzt war, d. h. es hatte sich innerhalb 24—48 Stunden volle Gährung und die Entwickelung zahlreicher Bakterien eingestellt. Vf. hofft nun, dass P. seine Versuche als beweisend ansehen werde.

Pasteur ersucht hierauf die Akademie zu Paris, zur Wiederholung dieser wichtigen Versuche eine Commission zu ernennen, mit dem Auftrage, über den Streit zwischen ihm und Bastian zu berichten. Auch hofft er, dass B. an die Royal Society zu London, deren Mitglied er ist, das gleiche Ersuchen stellen werde. (C. r. **84**. 306, 307.)

B. Barral, *Auffindung von Jod im Leberthran* und Versuche über die *Absorption des Jodkaliums durch das Fett des thierischen Organismus.* Um Jod im Leberthran aufzufinden, wird dieser durch Kali verseift, die Seife verbrannt und das Jodkalium, was sich hierbei gebildet hat, mit Alkohol ausgezogen. Indess wurde bemerkt, dass, wenn man die Verkohlung der Seife zu lange fortsetzte, das Resultat zweifelhaft oder selbst negativ sein kann, indem das alkalische Jodür zersetzt und das Jod verflüchtigt wird. Diesem Uebelstande hat Vf. dadurch abgeholfen, dass er zur Verbrennung einen geeigneten Apparat anwandte. Auf diesem Wege konnte Vf. darthun, dass Olivenöl, fettes Mandelöl, fettes Senföl kein Jod enthalten, während das Oel aus der Fischleber stets jodhaltig ist. Vf. hat ferner Versuche angestellt, um zu sehen, ob Jodkalium, innerlich genommen, in das Fett des Organismus übergeht. Nach Bernard's Untersuchungen zeigt sich das Jodkalium nach kürzerer oder längerer Zeit in allen Secreten des Körpers. Es sollte jetzt untersucht werden, ob es auch in die Butter und das Fettgewebe der Säugethiere übergeht. Es wurden zu diesem Zwecke folgende Versuche ausgeführt. Eine Ziege erhielt 8 Tage hintereinander 50 Cgrm. Jodkalium in Wasser gelöst und während dieser Zeit wurde alle Milch, welche das Thier gab, zu Butter verarbeitet. Diese wurde zur Beseitigung aller Molken sorgfältig ausgewaschen und in dem genannten Apparate verbrannt. Hierbei wurde Jod gefunden Vf. fügt besonders hinzu, dass in normaler Kuhbutter keine Spur von Jod aufgefunden werden kann. Bei einem anderen Versuche erhielt eine Ziege, welche ein Junges säugte, ebenfalls täglich 50 Cgrm. Jodkalium. Nach Verlauf von 8 Tagen wurde das junge Thier geschlachtet und 50 Grm. des Nierenfettes untersucht. Auch hier wurde Jod gefunden. Hiernach enthält

die Milch der Herbivoren nicht nur in ihrem Serum, sondern auch in ihrem Fett Jod. (C. r. **84**. 308.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Hilger und **Rud. Sendtner**, *Analyse des Zinkenits*. (Ann. Chem. **185**. 205.)

Mutschler, *Analyse eines Fahlerzes*. (Ann. Chem. **185**. 206.)

Krauch, Ueber *Trachyt*. Eine Probe Trachyt aus Wolferlingen im Westerwalde wurde analysirt. Man fand die Zusammensetzung in 100 Theilen: 59,87 SiO_2, 21,52 Al_2O_3, 0,32 Fe_2O_3, 2,52 FeO, 0,13 MnO, 2,5 CaO, 0,46 MgO, 4,42 K_2O, 5,78 Na_2O, 0,3 P_2O_5, 2,24 H_2O. Ausserdem fanden sich noch Spuren von Chlor, Schwefelsäure, Lithium, Barium und Strontium. (Ann. Chem. **185**. 207.)

Mutschler, Ueber *nickelhaltigen Magnetkies*. Derselbe stammte von Todtmoos im Schwarzwalde. Spec. Gew. 4,12 bis 4,2. Die Analyse ergab 40,46 S, 56,58 Fe, 0,54 Cu, 0,48 Co, 1,82 Ni. Die kleine Menge des vorhandenen Kupfers ist jedenfalls als Kupferkies CuS,FeS vorhanden und verlangt in Folge dessen 0,36 pc. S und 0,17 pc. Fe. Kobalt und Nickel sind ebenso als Co_2S_3 und Ni_2S_3 in Rechnung zu bringen und verlangen beide 1,88 pc. Schwefel. Nach Abzug dieser Beimengungen gestaltet sich nun das Mengenverhältniss zwischen Eisen und Schwefel auf 100 berechnet = 40,39 S, 59,50 Fe. Die Verhältnisszahlen nähern sich sehr der von Lindström (Ofversigt 1875) in seiner Arbeit über Magnetkies mitgetheilten, welche von schwedischen, theilweise nickelhaltigen analysirten Mineralien herstammen, weshalb hier kaum in Frage kommen kann, dass ein Magnetkies vorliegt, dem kleine Mengen von Kupferkies, sowie Ni_3S_2 und Co_2S_3 beigemengt sind. Letztere Beimengung ist bis jetzt bei den vorliegenden zahlreichen Analysen von Magnetkies nicht erwähnt worden. (Ann. Chem. **185**. 208.)

E. v. Gerichten, Der *oberfränkische Eklogit*. In Fortsetzung seiner früheren Arbeit (1874, 300) untersuchte Vf. zunächst den Eklogit vom weissen Stein bei Stammbach, hauptsächlich in der Absicht, jene oft behauptete genetisch-chemische Beziehung zwischen Karinthin und Granat aufzufinden. Der eben genannte Eklogit besteht der Hauptmasse nach aus Omphacit (stengelig, vorwaltend), Granat (hellroth, meist scharf ausgebildet); als unwesentliche Gemengtheile finden sich Karinthin (schwarzgrün, besonders an verwitterten Stellen hervortretend), Cyanit, Glimmer, Quarz, Magnetkies etc. Quarz und Cyanit mehr zurücktretend gegenüber den Eklogiten von Silberbach und Eppenreuth. Die Analyse des Granats gab Zahlen, die denselben als gleich zusammengesetzt erkennen liessen mit den Granaten letztgenannter Eklogite, allerdings mit einer geringen Schwankung im Eisen- und Kalkgehalte (vgl. Origin.). Die Analyse der Hornblende, die mit makroskopisch ziemlich reinem Material ausgeführt werden konnte, gab Zahlen, die allenfalls auf chemische Beziehungen zwischen beiden Mineralien, Hornblende und Granat, hinweisen, aber trotzdem wagt Vf. es nicht, Schlussfolgerungen daraus zu ziehen, da einerseits die mikroskopische Untersuchung eines Materials nicht vorliegt, andererseits ihm die Zahlen für die Existenz genannter Beziehungen nicht schlagend genug erscheinen. (Ann. Chem. **185**. 209.)

C. Mialovich, Betrachtungen über die *Steinsalzablagerungen* zu Wieliczka und Bochnia in Galizien. (Oest. Ztschr. **25**. 58.)

W. H. Watson, Experimentaluntersuchung über die Veränderungen, welche die *Zusammmensetzung des Wassers von Brunnen, die nahe am Meere* entspringen, erleidet. Der untersuchte Brunnen war ungefähr 9 Fuss tief und der Grund desselben 24 Fuss unter dem Meeresspiegel, bei Brystones, in der Nähe von Whitehaven, ungefähr ½ engl. Meile vom Strande, gelegen. Jeden Tag wurde früh 10 Uhr Wasser geschöpft und das Chlor darin bestimmt. Der Chlorgehalt schwankte zwischen 5,95 und 17,50 Gran im Gallon, während die übrigen Elemente, z. B. die Sulphate, nahezu constant blieben. (Chem. N. **35**. 82.)

F. M. Lyte, bemerkt über denselben Gegenstand, dass er das Wasser der Quelle von Bagnères de Bigorre mehrere Jahre hindurch untersucht und gefunden habe, dass vom October zum December eine ausserordentlich grosse Veränderung in der Natur dieses Wassers erfolgte, insofern es schwefelhaltig wurde und die Salzmenge zunahm. (Chem. N. **35**. 82.)

7. Analytische Chemie.

W. Klobukowski, Ueber die E. Kopp'sche Methode der *Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 290.)

C. Vincent, Ueber die *Einwirkung von wässerigem Trimethylamin auf Metalllösungen*. Die wässerige Lösung von Trimethylamin ist ein werthvolles Reagens, welches leicht im Grossen zu schaffen ist. In der That hat Vf. gezeigt, dass man es durch trockne Destillation der Rübenmelassen gewinnen und leicht von dem beigemengten Ammoniak trennen kann (vergl. S. 210). Es verhält sich gegenüber den Metalllösungen im Allgemeinen verschieden von dem Ammoniak und zwar giebt es die folgenden Reactionen:

Magnesiumsalze: In neutraler Lösung weisser, in überschüssigen Fällungsmitteln unlöslicher Niederschlag von Magnesiumhydrat; war die Flüssigkeit sauer genug, um eine genügende Menge von Trimethylaminsalz zu bilden; so entsteht kein Niederschlag; durch Zusatz von phosphors. Natron entsteht auch in diesem Falle ein weisser, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag.

Berylliumsalze: Weisser, im überschüssigen Fällungsmittel unlösl. Niederschlag.

Aluminiumsalze: Weisser gelatinirter, im überschüssigen Fällungsmittel löslicher Niederschlag von Thonerde.

Zirkonsalze: Weisser im überschüssigen Fällungsmittel unlöslicher Niederschlag.

Ceroxydulsalze: Weisser „ „ „ „

Ceroxydsalze: Blassrother „ „ „ „

Eisenoxydulsalze: Grünlichw. „ „ „ „

Eisenoxydsalze: Brauner „ „ „ „

Chromoxydsalze, Grüne Mod.: Grauer „ „ „

Violette „ Bläulichgrün. „ „ „

Manganoxydulsalze: Weisser, sich an der Luft rasch bräunender Niederschlag; war die Flüssigkeit stark sauer, so entsteht gleichfalls ein im überschüssigen Fällungsmittel unlöslicher Niederschlag.

Kobaltoxydulsalze: Blaugrauer, im überschüssigen Fällungsmittel unlösl. Niederschlag.

Nickeloxydulsalze: Apfelgrüner „ „ „ „

Uranoxydulsalze: Gelber „ „ „ „

Zinksalze: Weisser „ „ „ „

Cadmiumsalze: Weisser „ „ „ „

Zinnoxydulsalze: „ „ „ „ „

Zinnoxydsalze: „ „ „ lösl. „

Antimon, Salze von Sb_2O_3: weisser „ „ unlösl. „

Salze von $Sb_{25}O$: weisser im grossen Ueberschusse löslicher Niederschlag.

Wismuthsalze: Weisser im überschüssigen Fällungsmittel unlöslicher Niederschlag.

Bleisalze: Das neutrale Bleiacetat wird nicht gefällt, aber die übrigen löslichen Bleisalze geben einen weissen, im überschüssigen Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag.

Kupferoxydulsalze: Blauer, im überschüssigen Fällungsmittel unlöslicher Niederschlag.

Quecksilberoxydulsalze: Schwarzer „ „ „ „

Quecksilberoxydsalze: Gelber „ „ „ „

Silbersalze: Dunkelgrauer, im grossen Ueberschusse löslicher Niederschlag (Chlorsilber ist in Trimethylamin vollständig unlöslich).

Palladiumsalze: Brauner im überschüssigen Fällungsmittel löslicher Niederschlag.

Goldoxydsalze: Hellgelber „ „ „ „

Platinoxydsalze: Gelber Niederschlag von Doppelchlorid, in viel Wasser löslich, in warmem Wasser leichter löslich und daraus krystallisirend. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 194.)

A. Dupré, Ueber die *Bestimmung des Harnstoffs durch unterbromigsaures Natron*. Vf. beschreibt einen Apparat, welcher wenig von Knop's Azotometer verschieden ist. (Chem. N. **35.** 81.)

G. Jones, Apparat zur *Bestimmung der Kohlensäure*. Derselbe ist dem Scheibler'schen Calcimeter ähnlich und besteht aus zwei gleichen graduirten durch ein Kautschukrohr verbundenen Röhren, welche Wasser und eine darauf schwimmende Schicht Oel enthalten. Die eine derselben ist befestigt, die andere kann automatisch gehoben und gesenkt werden. Jene ist mit einem Chlorcalciumrohr und durch dieses mit dem Gasentwicklungsapparat verbunden. Der letztere besteht aus einer kleinen Flasche, welche eine gewogene Menge des Carbonates und eine kleine mit Salzsäure gefüllte Guttapercharöhre enthält. Die Zersetzung wird in der gewöhnlichen Weise eingeleitet und das austretende Gas gemessen, während man gleichzeitig Barometerstand und Temperatur notirt. (Chem. N. **35.** 81.)

S. Kern, *Quantitative Bestimmung verschiedener Metalle, welche im Eisen und Stahl* vorkommen. (Chem. N. **35.** 67.)

Ad. Grätzel, Ueber *Kreosot und Carbolsäure*. Vergleichende Untersuchungen der Reactionen des englischen Morson'schen Kreosots, des Buchenholztheerkreosots und der Carbolsäure. (Arch. Pharm. [3] **10.** 130.)

G. Chancel, Ueber den *Nachweis verschiedener Farbstoffe in künstlich gefärbtem Weine*: Fuchsin, Cochenille, Indigo, Campecheholz etc. (C. r. **84.** 348; Ber. Chem. Ges. **10.** 494.)

Bouchard und **Cadier**, *Bestimmung der Alkaloide im Harne*. Das von den Vff. zu diesem Zweck empfohlene Reagens ist die allgemein angewandte Kaliumquecksilberjodidlösung nur mit Essigsäure stark angesäuert. Die Vff. erörtern eine Reihe von Irrthümern, welche bei der Anwendung des Reagens im Harne möglich sind, worüber das Original zu vergleichen ist. Die quantitative Bestimmung beruht auf der Beobachtung der ersten Spur von Opalescenz, die beim Eintropfen des Harns in das Reagens eintritt, nachdem vorher

festgestellt, wie viel von einer reinen Lösung des Alkaloids hierzu erforderlich ist. (Gaz. med. 1876; Med. C.-Bl. **15.** 142.)

E. Schunck und **H. Roemer**, Ueber den *Nachweis geringer Mengen von Alizarin im Purpurin.* Man setzt die kalische Lösung des Farbstoffgemenges der Luft aus, bis dieselbe farblos geworden ist; das Purpurin ist dann zersetzt, und wenn man nun die angesäuerte Lösung mit Aether schüttelt, so nimmt dieser das Alizarin auf, welches in bekannter Weise durch sein Absorptionsspectrum nachgewiesen werden kann. (Chem. N. **35.** 82; Ber. chem. Ges. **10.** 175.)

8. Technische Chemie.

V. de Luynes, Ueber gewisse *Veränderungen des Glases.* Vf. hat die Veränderungen studirt, welche das Glas unter den Einflüssen der atmosphärischen Reagentien erleidet. Verschiedene alte Gläser, welche ihm zur Verfügung standen, zeigten sich äusserlich anscheinend unverändert, hatten auch ihre Durchsichtigkeit bewahrt, blätterten sich aber bei gelindem Erwärmen an der Oberfläche schuppenförmig ab. Die Zusammsetzung dieser Schuppen variirte von der des inneren Glases, indem in drei Fällen erstere einen Kieselsäuregehalt von 77,8, 78,4 und 77,6, betzteres einen solchen von 65, 68 resp. 65,8 zeigte (C. r. **84.** 303.)

H. Hartmann, *Reiseskizzen aus den Vereinigte Staaten von Nordamerika.* (B.- und Hüttenm. Z. **36.** 45.)

E F. Dürre, Die *Herstellung äusserer Ueberzüge auf Gusseisen* zum Schutz gegen Oxydation und zur Verzierung. (D. Ind.-Z. 1877, 36. 46. 84.)

Caussinus, *Metallisirung des Gypses.* Das von dem Vf. aufgefundene Verfahren soll den Abdrücken und Kunstgegenständen von Gyps nicht nur das Aussehen, sondern auch die Dauerhaftigkeit von Metallerzeugnissen geben. Es wird darüber berichtet, dass der Erfinder „die zu metallisirenden Gegenstände mit einer Flüssigkeit tränkt, welche die natürlichen Poren des Gypses ausfüllt, dem zerbrechlichen Stoffe einen bindenden Zusammenhang bis zur Dehnbarkeit und zugleich eine Härte verleiht, die den Gyps in eine Steinart verwandelt. Nach dieser Vorbereitung erhält der Kunstgegenstand eine doppelte Hülle von Zinn und Kupfer in einer Auflösung, die beide Metalle nicht nur unter sich, sondern auch mit dem Gypse verbindet und in denselben eindringt. Dadurch wird die Solidität des Stoffes noch bedeutend erhöht, so dass der auf diese Weise metallisirte Gegenstand allen Einwirkungen der Witterung, dem eifrigsten Reiben beim Reinigen und selbst gewaltsamen Stössen und Schlägen bis zu gewissem Grade widersteht. Die Oberfläche lässt sich poliren und der Gyps erhält einen metallischen Klang.“ Nähere Angaben über das Verfahren fehlen. (Frankf. Zeitg. 1877, No. 35; Pol. Notizbl. **32.** 56.)

J. König, Der *Gehalt der menschlichen Nahrungsmittel im Vergleich zu ihren Preisen.* Vf. berechnet den Preis für 100 Grm. Eiweiss bei animalischer Nahrung (*a*) zu 65 Pf., bei vegetabilischer (*b*) zu 15 Pf.; für 100 Grm. Fett bei *a* 20 Pf., bei *b* 4,5 Pf.; für 100 Grm. stickstofffreier Nährstoffe (Stärke etc.) bei *b* zu 2,5 Pf. (Ztschr. f. Biol. **12.** 497; Med. Centralbl. **15.** 150.)

Ueber die Anforderungen, welche an ein zu häuslichen Zwecken bestimmtes Wasser zu stellen sind

von

FERD. FISCHER.

Die vierte Versammlung des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege zu Düsseldorf am 29. Juni bis 1. Juli 1876 nahm folgende Thesen an:

1. Die zwiefache Aufgabe der öffentlichen Gesundheitspflege, Reinhaltung der menschlichen Wohnplätze und Versorgung derselben mit gesundem Trinkwasser ist namentlich für Städte nur mittels allgemeiner Wasserleitungen zu lösen.
2. Eine einheitliche Zuführung von Brauch- und Trinkwasser ist einer Trennung beider vorzuziehen.
3. Was die Qualität anbetrifft, so können Grenzwerthe für die erlaubte u. unschädliche Menge fremder Bestandtheile im Wasser zur Zeit nicht aufgestellt werden Die Hauptsache ist, dass durch die Art der Anlage eine Verunreinigung namentlich durch animalische und excrementielle Stoffe, sowie durch häusliche Abfallstoffe ausgeschlossen ist.

Der Härtegrad soll ein solcher sein, dass das Wasser ohne wirthschaftlichen Nachtheil zu allen häuslichen und gewerblichen Zwecken verwendet werden kann.

4. Die disponible Quantität soll, unter Berücksichtigung der voraussichtlichen Bevölkerungszunahme und des wachsenden Consums des Einzelnen, eine solche sein, dass entweder durch Vergrösserung des Werkes oder durch Eröffnung neuer Bezugsquellen zu jeder Jahreszeit u. auf Jahre hinaus allen Ansprüchen mit grösster Sicherheit genügt werden kann.
5. Quellwasser, Grundwasser, filtrirtes Flusswasser vermögen die gestellte Aufgabe zu erfüllen; welche Art von Wasserversorgung im einzelnen Falle den Vorzug verdient, hängt von den örtlichen Verhältnissen ab.

   Unter sonst gleichen Qualitäts- und Quantitäts-Verhältnissen ist dem Wasser der Vorzug zu geben, welches
   a. durch die Sicherheit und Einfachheit der Anlage die grösste Garantie für den ungestörten Bezug bietet,
   b. den geringsten Aufwand an Anlage- und capitalisirten Betriebskosten erheischt.
6. Das Wasser ist unter solchem Drucke zur Abgabe zu bringen, dass es in sämmtlichen Wohnräumen des Ortes aus Rohrleitungen entnommen werden kann, wobei auf künftige Stadterweiterung die nöthige Rücksicht genommen werden muss.
7. Die Abgabe des Wassers soll eine constante, nicht auf einzelne Tageszeiten beschränkte sein.
8. Da erfahrungsgemäss die Qualität des Wassers einem Wechsel unterworfen sein kann, so ist es dringend erwünscht, dass regelmässige, etwa monatliche Wasseruntersuchungen vorgenommen werden.

   Vom Verein ist eine Commission niederzusetzen, welche anzugeben hat, auf welche Stoffe diese Untersuchungen auszudehnen und welche einheitlichen Untersuchungsmethoden zur Anwendung zu bringen sind; diese Commission wird auch mit der Aufstellung von Grenzwerthen sich zu befassen haben.

Hier wird also filtrirtes Flusswasser auf gleiche Stufe mit dem Quellwasser gestellt und bei Anlage einer Wasserversorgung namentlich der Kostenpunkt berücksichtigt. Die geringe Majorität (42 gegen 40), mit welcher diese principielle Gleichstellung des Fluss- und Quellwassers ausgesprochen wurde, der Widerspruch, den dieser Beschluss bereits gefunden hat, wird eine Besprechung der Anforderungen, welche an ein Trink- und Brauchwasser zu stellen sind, rechtfertigen.

Bekanntlich enthält der Körper eines erwachsenen, 70 Kil. schweren Menschen etwa 41 Kil. Wasser (Dingl. P. J. 214. 384), von dem durch den Stoffwechsel täglich erhebliche Mengen als Harn, bei der Stuhlentleerung, als Schweiss oder Ausdünstung und beim Athmen ausgeschieden werden und somit wieder ersetzt werden müssen. Dieser Ersatz geschieht theils als Trinkwasser, theils als künstlich zubereitete Getränke, theils aber auch durch die verschiedenen Speisen, welche sämmtlich wasserhaltig sind. Es liegt daher in der Natur des Sache, dass die Beschaffenheit des Genusswassers auf das Wohlbefinden des Menschen von grossem Einfluss sein muss.

Schon im Alterthume legte man grossen Werth auf die Beschaffung eines guten Trinkwassers. Hippokrates meint, der Genuss des Sumpfwassers habe Milzanschwellung und Abmagerung zur Folge, Flusswasser bewirke Stein und Nierenkrankheiten. Plinius fordert von einem Trinkwasser, dass es wie die Luft geruchlos und ohne Geschmack sei; es soll nicht lehmig sein, keinen Absatz machen und nicht schwer im Magen liegen. Stagnirendes Wasser wird verworfen, lebhaft fliessendes Wasser vorgezogen, da es im Laufe besser werde. Auch die Indier, Perser und Aegypter schrieben den verschiedenen Wässern gute oder schlechte Eigenschaften zu. (Lersch, das Trinkwasser, S. 8 und 10.)

Fortgesetzte Beobachtungen haben bei den Aerzten die Ueberzeugung begründet, dass gewisse epidemische Krankheiten, wie Cholera und Typhus, durch das Trinkwasser verbreitet werden. Dies ist namentlich bestimmt ausgesprochen in dem sechsten Berichte der englischen Rivers Pollution Commission (S. 427):*

1. Dass Wasser, welches durch die Entleerungen der an Cholera und Typhus Leidenden verunreinigt ist, diese Krankheiten fortpflanzt, unterliegt jetzt keinem Zweifel mehr.

---

*Rivers Pollution Commission (1868). Sixth report of the Commissioners appointed in 1868 to inquire into the best means of preventing the pollution of rivers. (London 1874.)

2. Selbst Wasser, welches nur sehr wenig inficirt ist, verbreitet diese Epidemien.

3. Die beste künstliche Filtration verhindert die Ansteckung nicht. Ein halbstündiges Kochen ist wahrscheinlich ein Mittel, um einer Verbreitung dieser Krankheiten vorzubeugen.

4. Andere Epidemien, wie Ruhr und Diarrhöe, werden wahrscheinlich auch durch Trinkwasser fortgepflanzt; doch ist dies noch nicht ganz sicher festgestellt.

Gestützt ist dieser Ausspruch auf die Erfahrungen der bedeutendsten Aerzte aus London, Manchester, Glasgow, Bristol, Southampton und zwanzig anderen grossen englischen Städten, sowie aus Calcutta bezüglich der Cholera, und aus zwölf der bedeutendsten Städte Englands über Typhus. Es ist hier nicht der Ort, auch nur einen Auszug dieses auf 44 Folioseiten niedergelegten, ungemein reichen Materiales zu geben, und kann lediglich auf den Bericht (S. 140 bis 184) selbst verwiesen werden.

Die Verbreitung der Cholera durch das Genusswasser hat unter den deutschen Aerzten namentlich Prof. Förster (Die Verbreitung der Cholera durch die Brunnen, Breslau 1873) eingehend behandelt. Nach ihm wird das Choleracontagium in den Abtrittsgruben, in welche die Choleraabgänge hineingerathen, oder in dem Boden ihrer Umgebung gereift, vermehrt sich vielleicht daselbst, dringt durch die Erdschichten in unsere Brunnen und wird durch deren Wasser dem menschlichen Körper zugeführt. Dies ist der häufigste — obschon nicht der einzige Weg, welchen das Choleragift nimmt, vielleicht aber der einzige, der die Entstehung grösserer Epidemien bedingt. Förster stützt diese Trinkwasser-Theorie durch den Nachweis, dass Orte, welche nicht aus dergleichen von den Abtritten inficirten Brunnen ihr Wasserbedürfniss befriedigen, sondern auf einem Wege, welcher die Infection des Wassers ausschliesst, cholerafrei bleiben; sowie dass alle unsere gewöhnlichen, in die Erde gegrabenen Brunnen unter dem Einflusse der Abtritte stehen. Den Zusammenhang der Cholerafrequenz mit dem Schwanken des Grundwassers erklärt Förster dahin, dass bei hohem Grundwasserstande, wo das den Brunnen umgebende Erdreich vollgesogen ist, aus den Abtrittsgruben nur wenig austreten wird, dass aber beim Sinken des Grundwassers die Abtrittsjauche nicht nur reichlich in den Boden, sondern auch, namentlich bei raschem Sinken, schneller den Brunnen zugeführt wird. Lange dauernder niedriger Grundwasserstand ist der Verbreitung der Cholera ebenfalls hinderlich, da die Jauche von dem Boden zurückgehalten wird; steigt dann aber in Folge von Regen das Grundwasser wieder, so werden die inficirten oberen Bodenschichten von Neuem ausgelaugt, die Cholera nimmt wieder zu. Dass ein durchlässiger poröser Boden dieses Fortwandern der das Choleracontagium enthaltenden Abtrittsflüssigkeiten begünstigen, ein undurchlässiger Felsen- oder fetter Thonboden hindern, ja unmöglich machen muss, ist selbstverständlich.

Förster führt hier und in einer späteren Arbeit (Ztschr. f. Epidemiologie 1874. 81.) (Abgekürzt: Z. E.) eine grössere Anzahl Orte an, welche entweder durch Leitungswasser von aussen versorgt werden, oder aber sorgfältig gesammeltes Regenwasser verwenden und von der Cholera verschont geblieben sind, selbst wenn diese Krankheit eingeschleppt wurde. Nach ihm ist zur Ausbildung einer Ortsepidemie nothwendig:

1. Eine Person, die an Cholera oder Choleradiarrhöe leidet.

2. Dass die Dejectionen derselben in den Boden gelangen.

3. Dass der Boden gewisse Eigenschaften habe in Bezug auf Durchlässigkeit, Feuchtigkeit etc. Nur unter den aus diesen Eigenschaften resultirenden Verhältnissen entwickelt sich das Choleragift, das nur ein organisches sein kann.

4. Der Boden muss Wasser enthalten, welches in Brunnen, Pfützen, Gruben etc. sich sammelt.

Statt der Punkte 2 bis 4 genügt es auch, dass die Dejectionen direct in Wasserläufe gelangen.

5. Dieses inficirte Wasser muss zu Haushaltungszwecken benutzt werden.
6. Es muss eine individuelle Disposition vorhanden sein.

SANDER (Correspondenzbl. des niederrheinischen Vereins für Gesundheitspflege 1872. 141) legt in einer längeren kritischen Arbeit die Gründe dar, welche für die Verbreitung der Cholera durch die Brunnen sprechen, und nach denen nur falsch ist, das Wasser als den einzigen Träger des Cholerastoffes anzusehen. WOLF (Der Untergrund und das Trinkwasser der Städte, Erfurt 1873) theilt eine grosse Anzahl Fälle mit, aus denen bestimmt hervorgeht, dass schlechtes Trinkwasser Diarrhöe hervorruft und zum Verbreiter von Cholera, Marschfieber, Ruhr und Typhus werden kann. Besonders wird hervorgehoben, dass solches Wasser oft vollkommen klar, frisch, wohlschmeckend und daher sehr beliebt ist, dass aber die Untersuchung eine Verunreinigung desselben durch Grubeninhalt nachwies.

Nach dem Berichte über die Choleraepidemie des Jahres 1873 im Regierungsbezirke Gumbinnen wurde in 8 Orten das Wasser als Träger des spec. Ansteckungsstoffes bezeichnet. (Z. E. 1874. 247 u. 267.) A. HIRSCH hat in seinem an das Reichskanzleramt erstatteten Reiseberichte über die Cholera in Posen und Preussen im J. 1873. S. 18 eine Anzahl Thatsachen über die Verbreitung der Cholera durch (inficirtes, resp. durch Choleradejectionen verunreinigtes) Wasser festzustellen vermocht, lässt aber unentschieden, ob die Wirkung des durch excrementielle Stoffe verunreinigten Wassers eine specifische gewesen ist, oder ob der Genuss desselben nur einen allgemein schädlichen Einfluss auf den Organismus und speciell auf die Darmschleimhaut geäussert, also nur prädisponirend gewirkt hat. Auch die Choleraberichte von Breslau (Z. E. 1874. 463), Magdeburg (Deutsche Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1875. 185. Abgekürzt V. G.) und aus den Niederlanden (Z. E. 1874. 213) schreiben dem Wasser einen Einfluss auf die Verbreitung der Cholera zu. (Vgl. KÜCHENMEISTER, Verbreitung der Cholera, Erlangen 1872. 72. Verhandlungen der Choleraconferenz in Weimar am 28. u. 29. April 1867. 13—68; V. G. 1872. 174 u. 183; 1874. 48; 1875. 283.)

Wie bereits erwähnt, wird von den englischen Aerzten die Verbreitung des Typhus durch Trinkwasser für bewiesen erachtet; auch die deutschen Aerzte sehen das Wasser theils als Hauptträger des Typhuskeimes an, theils schreiben sie der inficirten Luft (Dingl. Pol. Journ. 210. 126) einen mehr oder minder grossen Einfluss auf die Verbreitung dieser Krankheit zu.

Prof. LINDWURM, Arzt am allgem. Krankenhause in München, hält den Abdominaltyphus für eine specifische Infectionskrankheit parasitärer Natur, ähnlich dem Milzbrande. Die Keimstätte des Giftes (wahrscheinlich Bakterien) liegt ausserhalb des Organismus an Orten, an denen der pflanzliche Parasit unter den ihm nöthigen Bedingungen keimt, sich weiter entwickelt, reift. Eine für LINDWURM zweifellose Verbreitungsweise des Typhus ist die durch das Trinkwasser, und gerade in ihr liegt für ihn ein Argument für die Natur des Typhus als Bodenkrankheit. (V. G. 1873. 498.) Nach BIERMER (Entstehung und Verbreitung des Abdominaltyphus: Samml. klinischer Vorträge Nr. 53) wird die Entstehung von kleineren und grösseren Erkrankungsgruppen durch infectiöses Trinkwasser durch so zahlreiche Erfahrungen unterstützt, welche auf keine andere Weise befriedigend erklärt werden können, dass sie für den Typhus als gesichert anzusehen ist.

LERSCH (Trinkwasser S. 46) stellt eine grosse Anzahl Fälle zusammen, in denen besonders fauliges Wasser, welches organische, in Zersetzung befindliche Stoffe enthielt, zum Erzeuger oder Verbreiter von Typhus und anderen Krankheiten wurde. KÜCHENMEISTER (Z. E. 1874. 1) führt eine Typhusepidemie auf einen stark verunreinigten Brunnen zurück. Aehnliche Mittheilungen liegen vor von HÄGLER (V. G. 1874. 154; KÖSTLIN (ebend. 1874. 157), LIEBERMEISTER (Deutsches Archiv für klinische Medicin 1870), F. SCHULZE (Dingl. P. J. 188. 199), G. VARRENTRAPP (Entwässe-

rung der Städte, Berlin 1868. 101), WIEHN (Ueber Trinkwasser, Hildesheim 1874. 9), WOLFSTEINER (V. G. 1872. 570; 1873. 95), ZUCKSCHWERDT (ebend. 1873. 585), dem ärztlichen Vereine in Hannover (Dingl. Pol. Journ. 212. 78) u. A. (Z. E. 1874. 25, 473 u. 476; 1875. 300; V. G. 1870. 94; 1872. 274, 336, 342 u. 511; 1873. 393; 1874. 159; 1876. 148.)

Dass man übrigens auch schlechtes Wasser trinken kann, ohne gerade Typhus und Cholera zu bekommen, ist wohl selbstverständlich. Schlechte Luft, verdorbenes Wasser (wenn dieselben nicht etwa den Ansteckungsstoff selbst aufgenommen haben) wirken nach ACKERMANN (Ueber die Ursachen epidemischer Krankheiten, Berlin 1873) an sich nur prädisponirend, sie schwächen die Widerstandsfähigkeit unseres Körpers gegen Ansteckung. PETTENKOFER, welcher die directe Uebertragbarkeit des Typhus durch Trinkwasser bezweifelt (V. G. 1874. 233)*, spricht sich an einer anderen Stelle** dahin aus, dass, wenn der Genuss eines reinen Trinkwassers schon zu gewöhnlichen Zeiten für die Gesundheit nothwendig sei, dies bei jeder Art von Epidemie noch mehr der Fall sei. Man brauche nicht einmal der Ansicht zu sein, dass dieselben geradezu aus den Brunnen geschöpft werden, um den Werth eines reinen Trinkwassers gehörig und richtig zu schätzen***; „es ist mit dem unreinen Trinkwasser wie mit dem Schmutze im Hause: beide sind schädlich, auch wenn keine Epidemie herrscht. Man würde den Werth von reinem Boden, reinem Wasser und reiner Luft viel zu gering schätzen, über Gebühr herunterwürdigen, wenn man annähme, dass diese Dinge nur bei einzelnen, zeitweise auftretenden specifischen Krankheiten von Werth und Einfluss wären; sie sind es immer, denn sie ersparen unserem Organismus fortwährend viele unnütze Reibung und Abnutzung und damit auch Kraft, sie machen uns dadurch überhaupt gesunder und

---

* Medicinalrath KÖLLNER theilt mit, dass in den Annales d'hygiène publique, Januar 1877 S. 23 angegeben sei, PETTENKOFER habe, in Rücksicht auf die Erfurter Verhältnisse im J. 1866 um Rath gefragt, sich dahin ausgesprochen, dass unter gewissen Bedingungen das Trinkwasser unbedingt zur Verbreitung der Cholera beitrage.

** PETTENKOFER: Was man gegen die Cholera thun kann. (München 1873.) Verhandlungen der Choleracoferenz in Weimar 1867. 56.)

Prof. v. PETTENKOFER bemerkt zu dieser Zusammenstellung brieflich (11. Februar 1877): So sehr ich mit dem chemischen und technischen Theile des vorliegenden Berichts über Trinkwasser einverstanden bin, so wenig ist es der Fall mit den hier vorgetragenen Ansichten über den Einfluss von Trinkwasser auf das Entstehen von Typhus- und Choleraepidemien. Man glaubt nur, man müsse Typhus und Cholera herbeirufen, um die Menschen zu bewegen, kein schmutziges Trinkwasser zu trinken, ihre Wohnung überhaupt mit reinem Wasser zu versorgen; aber dies ist ganz überflüssig und bringt hintennach nur gesundheitswirthschaftlichen Schaden, da die Leute glauben, wenn sie nur ein gewisses Wasser trinken, dann brauchen sie weiter nichts; und wenn diese Epidemien doch wieder kommen, dann erfolgt eine grosse Entmuthigung, ein Widerwille gegen alle sanitären Reformen. Da nach Canalisirung und Wasserversorgung Croydon, Cambridge und andere englische Orte wieder Typhoidepidemien erhalten haben, so sagt man dort jetzt die sewers und sewer-Luft hätten diese Epidemien gemacht, man habe damit ein grösseres Unheil angerichtet, als es zuvor da war. Die Leute halten sich betrogen, weil man ihnen gesagt hat, sie brauchen weiter nichts zu thun, als die excrementiellen Stoffe fortzuspülen, um vor Typhoid sicher wohnen zu können. — v. PETTENK. verweist dann auf die von ihm im nächsten (2.) Hefte der Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege erscheinende Arbeit über Trinkwasser und Cholera, und auf die „Vorlesungen über allgemeine und experimentelle Pathologie" von Prof. STRICKER (S. 128) und schliesst: „Gute Canalisirung, reines Wasser haben so viele Gründe für sich, dass man auch ohne so doctrinäre zweifelhafte Behauptungen dafür wirken kann." — In der soeben als Separatabdruck aus der Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege (bei FR. VIEWEG u. SOHN in Braunschweig) erschienenen, oben erwähnten Abhandlung PETTENKOFER's sagt Vf. S. 40: „Ich stelle im Gegentheil diesen Werth (des reinen Trinkwassers) viel höher als die Trinkwasser-Theoretiker, denn ich behaupte, dass reines Trinkwasser nicht nur zur Cholerazeit, sondern zu jeder Zeit ein Erforderniss für unsere Gesundheit ist."

*** Nach FARR würde man in England und Wales die Zahl der jährlichen Todesfälle um 30,000 verringern können, wenn man für reine Luft und gesundes Trinkwasser sorgte. (V. G. 1870 95.)

stärker und widerstandsfähiger gegen alle Krankheiten und damit selbstverständlich auch gegen Cholera und Typhus." *

Wenn somit auch über die Grösse des Einflusses, welchen das Wasser auf die Verbreitung von Krankheiten hat, die Ansichten der Aerzte noch auseinander gehen, so stimmen doch sämmtliche darin überein, dass ein zu Genusszwecken bestimmtes Wasser vor allen Dingen nicht verunreinigt sein darf durch menschliche Excremente oder sonstige thierische Abfallstoffe. (Dass ein derartig verunreinigtes Wasser jedenfalls im höchsten Grade unappetitlich ist, bedarf wohl kaum der Erwähnung.) Sache des Chemikers ist es nun, im gegebenen Falle festzustellen, ob ein Wasser verunreinigt ist oder nicht, während der Ingenieur die Aufgabe hat, das für rein befundene Wasser in geeigneter Weise den Wohnungen zuzuführen.

In dem Berichte über die Erhebungen der Wasserversorgungs-Commission des Gemeinderathes der Stadt Wien (Wien 1864) sind auch die Erfordernisse festgestellt, denen ein gesundes Wasser genügen muss:

1. Ein in allen Beziehungen tadelloses Wasser muss klar, hell und geruchlos sein.

2. Es soll nur wenig feste Bestandtheile enthalten und durchaus keine organischen.

3. Die alkalischen Erden in Summa dürfen höchstens 18 Thle. Kalk in 100,000 Thln. Wasser entsprechen (0,18 Grm. im Lit.)

4. Die für sich im Wasser löslichen Körper dürfen nur einen kleinen Bruchtheil der gesammten Salzmenge betragen; besonders dürfen keine grösseren Mengen von Nitraten und Sulphaten vorkommen.

5. Der chemische Bestand, sowie die Temperatur soll in den verschiedenen Jahreszeiten nur innerhalb enger Grenzen schwanken.

6. Verunreinigende Zuflüsse jeder Art sollen fern gehalten werden.

7. Den gestellten Anforderungen genügt nur ein weiches Quellwasser; dieses ist allein zur Trinkwasserversorgung geeignet.

8. Die Industrie bedarf für ihre Zwecke ein Wasser von nahezu derselben Beschaffenheit.

9. Filtrirtes Flusswasser, wenn es jederzeit frei von Trübungen erhalten werden kann, ist zu den Gewerbebetrieben geeignet, aber wegen der nicht erfüllten Bedingungen in 5 und 6 als Trinkwasser nicht anwendbar.

10. Zur Bespritzung und Reinigung der Strassen taugt jedes Wasser, das geruchlos ist und keine erheblichen Mengen von faulenden Substanzen enthält.

Weltzien (Die Brunnenwasser der Stadt Carlsruhe. Nach den Vorträgen von W. bearbeitet von C. Birnbaum, Carlsr. 1866. 10) und Reichardt (Grundlagen z. Beurtheilung des Trinkwassers, Jena 1875. 4) schliessen sich diesen Anforderungen an, während der Vf. (Dingl. Polyt. Journ. 210. 287) sie etwas anders fasste. Wiebel (Die Fluss- und Bodenwässer Hamburgs, Hamb. 1876. 101) fordert von einem zur rationellen Versorgung einer Stadt bestimmten Wasser in gesundheitlicher Beziehung:

1. Das Wasser muss klar, farb- und geruchlos sein und ist um so besser, je reicher es an Kohlensäure und Sauerstoff, und je gleichmässiger seine Temperatur ist.

2. Das Wasser darf keine gröberen schwimmenden Organismen enthalten.

3. Das Wasser darf in keiner erkennbaren Weise inficirt, d. h. mit menschlichen und thierischen Abfallstoffen und Fäulnissproducten verunreinigt sein.

4. Deshalb darf dasselbe zunächst bei mikroskopischer Prüfung keine irgendwie reichlichere Entwickelung niederer Fäulnissorganismen offenbaren.

---

* Auch auf die Verbreitung von Ruhr und Wechselfieber ist schlechtes Trinkwasser von Einfluss (Correspondenzblatt des niederrheinischen Vereins für Gesundheitspflege, 1876 45. V. G. 1871 463. 1875 637. Lersch: Trinkwasser S. 49.)

5. Aus demselben Grunde darf dasselbe in seiner chemischen Constitution die sogen. Grenzzahlen nicht gleichzeitig in mehreren Werthen übersteigen.

Von besonders hohem Werthe ist es natürlich, die verunreinigenden thierischen Abfallstoffe* im Wasser selbst nachzuweisen. Dieselben zerfallen jedoch unter dem Einflusse niederer Organismen (Dingl. Polyt. Journ. 221. 285) sehr rasch in noch wenig gekannte Zwischenproducte und bilden unter Absorption des atmosphärischen Sauerstoffes Kohlensäure, sowie Ammoniak, dann salpetrige Säure und Salpeters. Diese Oxydation geht in Wasserläufen nur langsam vor sich, rasch dagegen im porösen Boden.

Die Phosphate, die stickstoffhaltigen organischen Stoffe und das Ammoniak werden vom nicht verunreinigten Boden zurückgehalten, so dass selbst unreines Wasser, wenn es durch eine dicke Erdschicht hindurch gesickert ist, verhältnissmässig rein abläuft. Die Chloride und Nitrate, sowie auch die Sulphate werden dagegen von dem Wasser aufgenommen und dem Brunnen oder Quellen zugeführt. Haben sich jedoch die Verunreinigungen so stark angehäuft, dass sie nicht mehr völlig oxydirt werden können, so wird die Absorptionskraft des Bodens erschöpft, und es treten in dem abfliessenden Wasser salpetrige Säure und Ammoniak, sowie auch die in Zersetzung begriffenen organischen Stoffe auf.

Die aus den organischen Stoffen gebildete Kohlensäure wird ebenfalls vom Wasser aufgenommen, ertheilt demselben den bekannten angenehmen Geschmack u. veranlasst die Lösung von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia als Dicarbonate, so dass auch die Härte des Brunnenwassers meist in mehr oder weniger hervortretender Beziehung zu den übrigen Verunreinigungen steht.

Bei Beurtheilung eines Genusswassers sind also namentlich die Stoffe ins Auge zu fassen, welche eine Verunreinigung mit thierischen Substanzen beweisen, folglich ausser den organischen Stoffen selbst Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure und Chlor; minder wichtig ist die Bestimmung der Schwefelsäure, des Kalkes, der Magnesia und der übrigen Bestandtheile.

Organische Stoffe. F. Schulze (Dingl. Polyt. Journ. 188. 206) bezeichnet diejenigen Wässer als gut, von denen 1 Lit. nicht mehr als 10 Mgrm. übermangansaures Kalium entfärbt, als nächstgut diejenigen, welche 10 bis 20 Mgrm., als Mittel die, welche 20 bis 30 und als schlecht die, welche mehr als 30 Mgrm. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zersetzen. Nach Almén (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1871. 750) darf 1 Lit. gutes Wasser höchstens 3 Mgrm., verwendbares Wasser 6 Mgrm. Sauerstoff zur Oxydation gebrauchen (1 Mgrm. Sauerstoff entspricht 4 Mgrm. $KMnO_4$ oder 20 Mgrm. organischer Substanz). Nach Pettenkofer darf ein trinkbares Wasser im Liter höchstens 50 Mgrm. durch übermangansaures Kalium zerstörbare organische Stoffe enthalten (entspr. 10 Mgrm. $KMnO_4$), nach Kubel nur 30 bis 40 Mgrm. Reichardt (Grundlagen S. 10) will bei Wasserleitungen nur einen Verbrauch von höchstens 2—4 Mgrm. $KMnO_4$ auf 1 Lit. gestatten; Wasser, welches 6 bis 10 Mgrm. übermangansaures Kalium gebraucht, ist nach ihm unter allen Umständen zu verwerfen. Vf. stellte für Hannover als Grenzwerth eines guten Wassers 8 Mgrm. $KMnO_4$ auf (Dingl. Pol. J. 210. 287), Brandes und der ärztl. Verein schliessen sich dieser Forderung an (Dingl. Pol. J. 212. 77.)

---

* Die menschlichen Fäces bestehen aus 75 p. c. Wasser, Speiseresten, geringen Mengen von Cholestearin, Excretin, Taurin, Cholsäure, Buttersäure, Milchsäure, enthalten bei Typhus und Dysenterie Albumin, bei Cholera auch Leucin und Tyrosin; an unorganischen Stoffen: phosphorsaures Magnesium und -Ammonmagnesium, phosphorsaures Calcium, Eisen, Kieselsäure, dagegen wenig Alkalien. Cholerastühle sind reich an Kochsalz; auch Typhusstühle enthalten Chloralkalien. 1 Lit. Harn enthält im Durchschnitt 23 Grm. Harnstoff, 11 Grm. Chlornatrium, 1,3 Grm. Schwefelsäure, Harnsäure etc.

Die englische Commission (VI. Report. 426) stellt als Ergebniss ihrer Untersuchungen folgende Forderungen: Oberflächenwasser und Flusswasser, welches in 100,000 Thln. mehr als 0,2 Thle. organischen Kohlenstoff (Dingl. Pol. J. 211. 200) und 0,03 organischen Stickstoff enthält, ist zu häuslichen Zwecken unbrauchbar. Quell- und Tiefbrunnenwasser sollte nicht mehr als 0,1 Thl. organischen Kohlenstoff und 0,03 Thle. organischen Stickstoff in 100,000 Thln. enthalten. Steigt der Gehalt an Kohlenstoff bis zu 0,15 Thln., so sollte das Wasser nur in der dringendsten Verlegenheit angewendet werden. Auf alle Fälle ist gutes Quell- u. Brunnenwasser dem Tagewasser und Flusswasser zu häuslichen Zwecken vorzuziehen.

Leider besitzt die Chemie noch keine Mittel zur genauen Bestimmung der organischen Stoffe. Die Verbrennungsmethode von Frankland giebt zwar den Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt derselben an, nähern Aufschluss über die Natur der organischen Substanz gestattet sie dagegen auch nicht. Ausserdem erfordert sie einen solchen Aufwand an Apparaten, dass sie nur in grösseren Laboratorien ausführbar ist. Die Bestimmung des durch das Wasser entfärbten übermangansauren Kaliums giebt zwar nur ein relatives Verhältniss der vorhandenen Menge an leicht oxydirbaren organischen Stoffen; in Ermangelung einer besseren Methode (die Fleck'sche Silberlösung hat keinen Vorzug dem $KMnO_4$ gegenüber) und in Verbindung mit der mikroskopischen Untersuchung kann sie jedoch sehr wohl mit als Maassstab der Verunreinigung gelten. Hoffentlich gelingt es noch, durch Einwirkung passender Reagentien auf den Verdunstungsrückstand unter dem Mikroskope auch nähere Aufschlüsse über die Natur der in Zersetzung begriffenen organischen Stoffe zu erlangen. Darauf bezügliche Versuche des Verf. sind noch nicht abgeschlossen.

Die Zahlen von Schulze und Almén sind zu hoch; mehr als 6 bis 8 Mgrm. $KMnO_4$ sollten von 1 Lit. Trinkwasser nicht entfärbt werden. Sind die organischen Stoffe pflanzlicher Natur (Wald- und Torfboden), in welchem Falle die Stickstoffverbindungen höchstens in Spuren, Chloride in nur geringer Menge vorhanden sind, so wird man unbedenklich ein Wasser selbst dann noch als zum Genusse brauchbar erklären können, wenn es 15 bis 20 Mgrm. übermangansaures Kalium zersetzt.

Von besonderem Werthe ist die mikroskopische Untersuchung des Wassers und des bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raume erhaltenen Verdunstungsrückstandes (Dingl. Pol. J. 210. 289), nicht nur zur etwaigen Auffindung der Eier von Eingeweidewürmern u. dergl., sondern namentlich um die Gegenwart oder Abwesenheit von Bakterien und ähnlichen niederen Organismen festzustellen. In einem reinen Wasser finden sich selten und höchstens ganz vereinzelte Bakterien, während in dem Absatze und dem fast zur Trockne verdunsteten Rückstande eines durch thierische Abfälle verunreinigten Wassers chromogene und andere Bakterien in grosser Menge vorhanden sind (Dingl. Pol. J. 215. 518.)

Nicht recht verständlich ist die Forderung Wiebel's, das Wasser dürfe keine gröberen schwimmenden Organismen enthalten.

Ammoniak und salpetrige Säure. Die Bestimmung des Ammoniaks hält Reichardt (Grundlagen S. 20) für unwesentlich, Fleck (Journ. f. prakt. Chemie 1872. 5. 263) dagegen für besonders wichtig. Wiebel (S. 102) fordert nur, dass das Wasser keine grössere Mengen von Ammoniak und salpetriger Säure enthalte.

(Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Ueber Stenochromie, eine neues chromolithographisches Verfahren, nach welchem man mit einem Durchziehen durch die Presse soviel verschiedene Farben, wie man will, auf das Papier bringen kann, ist jetzt bekannt geworden, dass die Druckplatte eine wirkliche Mosaiktafel aus Farbstücken ist. Es werden nämlich Kuchen aus einer seifenartigen Substanz hergestellt, die in Terpentinöl löslich ist, jeder Kuchen in einer anderen Farbe, wie man diese braucht. Auf der Farbenskizze zeichnet man jede einzelne Farbe ihrem Umriss nach und schneidet aus dem entsprechenden Farbkuchen diese Silhouette aus. Wenn man diese verschiedenen, in richtige Form gebrachten Farbkuchen wie ein Mosaikbild zusammenstellt, ist die Farbendruckplatte fertig. Um davon zu drucken, legt man ein in Terpentinöl getauchtes Blatt Papier darauf und setzt beides einem gewissen Drucke aus. Die oberste Schicht der Farbkuchen löst sich in dem Terpentinöl, und bleibt am Papier hängen. Die weiteren Abdrücke werden nun ganz in derselben Weise hergestellt, bis der Farbkuchen in seiner ganzen Dicke abgenutzt ist. Je dicker der Kuchen, um so mehr Abdrücke liefert er. Wenn man auf einem derartigen Abdruck ein Kohlebild oder ein Collodiondiapositiv abzieht, hat man eine Photochromie. Vorerst scheint das Verfahren noch zu theuer zu sein und für feinere Anwendung, wie bei Photographien, keine genügende Genauigkeit zu liefern; dann steht das Farbenbild ziemlich dick auf und durchdringt das ganze Papier, sodass es von hinten fast eben so lebhaft ist wie von vorne. Das Verfahren ähnelt dem, welches man in Venedig zur billigen Erzeugung von Mosaiktäfelchen mit Bouquets und Ornamenten aller Art verwendet. Dort wird aus verschiedenfarbigen Glasstäbchen die Zeichnung in solcher Weise zusammengestellt, dass jeder Querschnitt durch das Bündel ein Mosaikbild liefert.

Rousselon hat der Pariser photographischen Gesellschaft Proben solcher mit Reliefbildern bedeckten Stenochromien vorgelegt. Er sagt darüber: „Vor Kurzem stellte sich mir ein junger Deutscher vor, der dieses Verfahren erfunden haben will. Er arbeitet in folgender Weise. Verschiedene Stücke eines Stoffes, der wie Seife aussieht, aber in der Wärme weich wird, mischt er mit den erforderlichen Farben. Hiervon giesst er, wie die Gypsgiesser es machen, auf ein Bild, auf die Stellen, die roth werden sollen, rothe Substanz auf andere gelbe, grüne etc., sodass, wenn er hiermit fertig ist, ein Farbenbild ohne Abschattirung entstanden ist. Diese Farbschichten macht er um so dicker, je mehr Abzüge er machen will. Dann egalisirt er die Oberfläche mit einem scharfen Instrumente, legt ein Blatt Papier darauf und geht mit einer schwach erwärmten Metallwalze darüber. Der Farbstoff schmilzt und geht an's Papier, wo er ein Farbenbild hinterlässt. Man macht soviel Abdrücke, als es die Dicke der Farbschicht erlaubt. Auf ein solches Farbenbild legt man ein Photoreliefbild (oder ein Kohlebild) und die Photochromie ist fertig." (Phot. Arch. 18. 19.)

Collossales Sodavorkommen in den Vereinigten Staaten. An der Nordseite des „Sweewater" in Carbon-County-Wyoming, 55 englische Meilen von Rawlins ist ein Sodavorkommen entdeckt worden, welches bisher auf über 400 Acres aufgeschlossen ist, und trotzdem dessen Mächtigkeit bisher noch nicht bekannt ist, für den Bedarf der ganzen Welt auf 1000 Jahre genügen soll. Die Soda kommt krystallinisch, mit etwas Chlornatrium und schwefelsaurem Natron vermengt, vor. Die Eigenthümer dieses Vorkommens sollen beschlossen haben, dieses Sodalager durch eine Eisenbahn mit der Pacific-Bahn in Verbindung zu setzen. (D. Allg. Pol. Ztg.; Ind.-Bl. 13. 423.)

Innere Bekleidung revolvirender Oefen für Eisen- und Stahlgewinnung; von C. W. Siemens. (Engl. Patent) Zum Bekleiden des Innern der patentirten Umdrehungsöfen werden mit metallischen Salzen imprägnirte Holzblöcke vorgeschlagen. Die Höhe der Blöcke bildet die Dicke der Bekleidung — die Blöcke werden nämlich radial auf die Cylinderfläche befestigt. Die Befestigung wird durch Bauxit oder feuerfesten Thon bewerkstelligt. Die Imprägnirung wird in Gefässen ausgeführt, in die man, nachdem sie luftverdünnt gemacht worden sind, Lösung von Alaun, Eisenchlorid, oder sonst einen passenden Salze einführt. (Ber. Chem. Ges. 9. 1693.)

Reinigung von Leuchtgas; von Scott. (Engl. Pat.) Das Gas wird durch mit Magnesia (calcinirter Dolomit reicht auch hin) gefüllte Behälter geleitet; es entstehen Magnesiacarbonat und ein lösliches Sulphid. Das erstere wird zum Extrahiren des Ammoniaks aus den Gaswässern benutzt. Das Sulphid wird zur Zerlegung des Schwefelkohlenstoffs verwendet (dieser Theil des Verfahrens wird in der vollständigen Specification nicht erwähnt. Im Ganzen geht der Beschreibung Klarheit ab) und (?) des Magnesiumcarbonates. Der Schwefelwasserstoff des Gases wird durch Eisenphosphat zerlegt. (Ber. Chem. Ges. 9. 1694.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 18. **Chemisches Central-Blatt.** 2. Mai. 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgang ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Fr. Exner, Ueber die *Diffusion der Dämpfe durch Flüssigkeitslamellen*. Das Resultat dieser vorgelegten Arbeit ist, dass Dämpfe nach denselben Gesetzen durch absorbirende Flüssigkeitslamellen diffundiren wie permanente Gase, dass nämlich die Diffusionsgeschwindigkeit proportional ist dem Absorptionscoëfficienten der Lamellenflüssigkeit für den betreffenden Dampf u. umgekehrt proportional der Wurzel aus der Dichte des Dampfes. Numerische Bestimmungen der Diffusionscoëfficienten wurden ausgeführt an: Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Schwefeläther, Alkohol und Benzin. (Wien. Anz. 1877. 28.)

J. Loschmidt, Ueber den *Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systemes von Körpern* mit Rücksicht auf die Schwerkraft. 3. Abhandl. Hierin wird der im Früheren nur angedeutete Beweis, dass in einer verticalen Gassäule die obersten Schichten eine niedrigere Temperatur als die unteren besitzen müssen, ausführlich durchgeführt. Hierauf werden die Consequenzen gezogen, welche sich aus dem nachgewiesenen Einflusse der Schwerkraft auf den Zustand des Wärmegleichgewichtes der Weltkörper im Grossen ergeben. Dieselben concentriren sich in dem Satze, dass es für die Geschichte der Sonnensysteme einen periodischen Verlauf geben müsse, der Art, dass Massenconcentration mit Wärmeerzeugung, Wärmeausstrahlung und Erkaltung mit erneuertem Anwachsen des Wärmevorrathes, Zerstreuung der erhitzten Massen und Condensation in riesigen Zeiträumen endlos aufeinander folgen. Die bisherige Wärmetheorie, welche jenen Einfluss der Gravitation auf das Wärmegleichgewicht ignorirt, kommt bekanntlich zu dem Ergebnisse, dass der Verlauf des Universums einem Endzustande entgegengehe, der dadurch charakterisirt ist, dass erstlich alle Weltkörper in eine einzige grosse Masse zusammengeflossen sein und dass alle sichtbare Bewegung und alles Leben aufgehört haben werden. Und dieser Todeszustand der Natur werde dann andauern in alle Ewigkeit. (Wien. Anz. 1877. 27.)

Leclanché, Ueber eine *neue Form des Braunsteinelementes*. (Ann. Chim. Phys. [5] 10. 420; C.-Bl. 1876. 641.)

3. Anorganische Chemie.

A. Violi, Ueber das *Verhalten der Sulphate gegen schmelzenden Schwefel*. Nach Untersuchungen von Sestini (1876. 35) zersetzt sich Gyps mit schmelzendem Schwefel nach der Gleichung $CaSO_4 + 2S = 2SO_2 + CaS$. Vf. hat nachgewiesen, dass diese Reaction als eine ganz allgemeine Reaction der Sulphate anzusehen ist. Die Sulphate der Erdalkalien, sowie diejenigen von Aluminium, Chrom, Zink, Mangan, Eisen, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon und Quecksilber zeigen sämmtlich dieselbe Art der Umsetzung beim Zusammenschmelzen mit Schwefel nach der Formel $RSO_4 + S_2 = RS + 2SO_2$. Vf. empfiehlt diese Reaction einerseits zur Darstellung von Sulphüren, andererseits zu derjenigen von schwefliger Säure. (Ber. Chem. Ges. 10. 298.)

A. Cossa, Ueber *Fluormagnesium*. Dieses auf nassem Wege dargestellte Product

bildet ein weisses amorphes Pulver von der Zusammensetzung $MgFl_2$. Schmilzt man es mit Chlornatrium oder Chlorkalium, so scheidet es sich in glänzenden Krystallblättchen ab. Bei dem Schmelzpunkte des Gusseisens schmilzt das Fluormagnesium unzersetzt und erstarrt beim Erkalten in grösseren Krystallen, vom spec. Gew. 2,856 bei 12°, deren Form mit der am Sellaït beobachteten identisch ist. Das Fluormagnesium ist unlöslich in Säuren, mit Ausnahme der conc. Schwefelsäure, und es vereinigt sich mit den Sulphaten der Erdalkalien zu wohl krystallisirten Verbindungen. Als Sellaït hat G. Strüver bereits 1868 ein bei Moutiers am kleinen St. Bernhard aufgefundenes natürliches Fluormagnesium beschrieben. Wie dieses, wird auch das künstliche phosphorescirend, wenn man es erhitzt, nachdem man es eine Zeit lang dem elektrischen Flammenbogen ausgesetzt hatte. Es leuchtet dann mit violettem Lichte. (Ber. Chem. Ges. **10.** 294)

L. F. Nilson, Ueber einige *Chloroplatinate.* Vf. hat eine Reihe Doppelverbindungen des Platinchlorides mit den Chloriden des Yttriums, Thalliums, Eisens, Chroms, Indiums, Zinns, Zirkoniums und Berylls dargestellt. Die allgemeinen Formeln derselben sind für einwerthige Metalle $2RClPtCl_4$, für zweiwerthige $RCl_2.PtCl_4$, für vierwerthige $R_2Cl_6.2PtCl_4$ und RCl_4PtCl_4. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 208; J. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 177.)

L. F. Nilson, Ueber *Chloroplatinite*: Doppelverbindungen des Platinchlorürs mit den Chloriden fast sämmtlicher Metalle aus der Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Aluminium- u. Eisengruppe. Vf. führt von allen die Formeln und die hauptsächlichsten Eigenschaften auf. Die allgemeinen Formeln sind für einwerthige Metalle $2RCl.PtCl_2$, für mehrwerthige Metalle $RCl_2.PtCl_2$, resp. $R_2Cl_6.3PtCl_2$. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 210.)

M. M. P. Muir, Ueber die *Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf Blei.* Vf. fand, dass hierbei zuerst immer ein lösliches Bleisalz gebildet wird, welches dann durch Absorption der atmosphärischen Kohlensäure in Hydrocarbonat umgewandelt und als solches zum grössten Theile abgeschieden wird. In gewissen Salzlösungen, besonders in denen, welche salpetersaures Ammonium und Chlorcalcium enthalten, geht die Bildung des löslichen Bleisalzes rascher von Statten als dessen Fällung in Form von Hydrocarbonat, indess nach längerer Zeit überwiegt wiederum die letztere. (Chem. N. **35.** 82.)

4. Organische Chemie.

W. C. Williams, Ueber die *Derivate des Diisobutyls.* Das benutzte Diisobutyl war durch Einwirkung von Natrium auf Isobutylbromid (Sdp. 109°) dargestellt. Durch Einwirkung von Chlor wurde es in eine nach Orangen riechende Flüssigkeit verwandelt, welche aus einer Mischung von primärem u. secundärem Isobutylchlorid (Sdp. 170—180°) bestand. Die gemischten Chloride, mit essigsaurem Kalium und Essigsäure auf 200° erhitzt, lieferten ausser den Octylacetaten noch ein bei 122° siedendes Octylen vom spec. Gew. 0,7526 bei 16°. Die gemischten Acetate siedeten bei 193—205° und durch Einwirkung von Kaliumhydrat wurden sie in eine Mischung von primärem und secundärem Octylalkohol, siedend bei 175 bis 187°, verwandelt. Eine Trennung konnte wegen der geringen Quantität des letzteren nicht ausgeführt werden. Man oxydirte das Gemisch daher durch Chromsäuremischung, wodurch *Isocaprylsäure* und ein Aceton entstand, welches bei weiterer Oxydation in Essigsäure und Kohlensäure zerfiel. Nach diesen Ergebnissen scheint es, dass der secundäre Alkohol *Isopropyl-Isobutyl-Carbinol*, $CH(CH_3)_2.CH(CH).CH_2.C(CH_3)_2$, ist, während der primäre Alkohol durch die Formel $CH(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.(OH)$ auszudrücken ist. Diese Caprylsäure ist eine ölige Flüssigkeit, im Geruche an Valeriansäure erinnernd. Ihr Silbersalz ist leicht löslich in siedendem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen krystallinisch aus. Das Barium- u. Zinksalz sind amorph, das Calciumsalz krystallisirt in strahlenförmig gruppirten Tafeln. Es ist weniger löslich in heissem als in kaltem Wasser, so dass eine bei 15° gesättigte Lösung, wenn man sie auf 36° erhitzt, Salz abscheidet. (Chem. N. **35.** 82.)

Th. Mehlis, Ueber *Heptylsäure aus Oenanthol* und einige ihrer Derivate: Kalium-, Barium-, Blei-, Kupfer-, Silbersalz; Aethyläther, Oenanthonitril und Oenanthamid, Oenanthylsäureanhydrid. (Ann. Chem. **185.** 358.)

Ad. Renard, Ueber die *Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffes auf den Glykol.* Diese Untersuchungen wurden in derselben Weise ausgeführt wie die früheren über die Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffes auf das Glycerin (1875. 611; 1876. 341). Am negativen Pole entwickelte sich Wasserstoff, am positiven Pole ein Gemenge von 5 p. c. Kohlensäure, 57,15 Kohlenoxyd und 37,85 Sauerstoff. Nachdem der Strom 36 Stdn. lang geschlossen geblieben war, sättigte man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk u. filtrirte. Durch Destillation des Filtrates erhielt man eine Lösung von Glycerinaldehyd, welche beim Eintrocknen über Schwefelsäure einen weissen amorphen Rückstand dieses Aldehydes, $C_3H_6O_3$, giebt. Mit Ammoniak zur Trockne gedampft, giebt sie eine krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung $C_3H_6N_2$, und mit Schwefelwasserstoff erstarrt sie zu einer Gallerte von Glycerinsulphaldehyd. Ueber die Art der Entstehung dieses Aldehydes aus Glykol spricht Vf. seine Ansicht näher aus. (C. r. **84.** 352.)

G. Niederist, Ueber die *Einwirkung von Wasser auf die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale.* Ueber die Zersetzbarkeit der Haloïdverbindungen von Alkoholradicalen durch Wasser finden sich in der chemischen Literatur sehr verschiedene Angaben zerstreut vor. Bald werden dieselben als durch Wasser kaum angreifbar bezeichnet, bald wird Alkohol, bald Aether, bald ein Olefin als neben Haloïdwasserstoffsäure entstehendes Spaltungsproduct angegeben. Von der Meinung ausgehend, dass die relative Menge des zur Wirkung gebrachten Wassers für den Verlauf der Reaction von grosser Bedeutung sei, dass ausserdem die Temperatur und die Löslichkeit oder Unlöslichkeit des entstehenden Alkohols dabei eine Rolle spielen, forderte Liebig den Vf. auf, die Einwirkung von Wasser auf die Haloïdverbindungen ein- und mehrwerthiger Alkoholradicale einer Untersuchung zu unterziehen. Es sollte namentlich festgestellt werden, ob es möglich sei, durch Anwendung reichlicherer Wassermengen auch in solchen Fällen Alkohole zu gewinnen, wo nach den vorliegenden Angaben Spaltungsproducte anderer Art gebildet werden. So giebt z. B. Frankland (Jahresb. **9**. 567.) an, beim Erhitzen von Chlor-, Brom- oder Jodäthyl mit Wasser die Bildung von Aether beobachtet zu haben, und Reynoso (Jahresb. **9**. 567.) fand, dass bei zwölfstündigem Erhitzen von Brom- und Jodäthyl mit dem gleichen Gewichte oder mehr Wasser auf 200° sich neben Aether auch ölbildendes Gas, Bromwasserstoffsäure, beziehungsweise Jodwasserstoffsäure und sog. Weinöl gebildet hatten, und dass umsoweniger Brom- oder Jodäthyl unzersetzt geblieben war, je mehr Wasser verwendet wurde. Dagegen hat Butlerow (Ann. Chem. Pharm. **144**. 33.), als er, veranlasst durch die leichte Zersetzbarkeit des tertiären Pseudobutylchlorürs durch Wasser, Chloräthyl mit dem 4—5fachen Volumen Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzte, beobachtet, dass sich nach 92stündigem Erhitzen die Hälfte desselben gelöst hatte und dass die wässrige Lösung viel Salzsäure und Aethylalkohol — und nicht, wie bis dahin angenommen wurde, Aether — enthielt. Auch Chloramyl löst sich nach seiner Angabe bei analoger Bearbeitung, wiewohl äusserst langsam, unter Bildung von Salzsäure und Amylalkohol auf. Linnemann (Ann. Chem. Pharm. **161**. 15.) giebt an, dass die Haloïderivate des Isopropylalkohols in ihrem Verhalten gegen Wasser eine auffallende Aehnlichkeit mit den Haloïdderivaten des Trimethylcarbinols zeigen, welche, wie erwähnt, nach Butlerow sehr leicht von Wasser zerlegt werden. Linnemann stellte sich aus dem normalen Propyljodür zunächst salzsaures Propylamin, daraus salpetrigsaures Propylamin und aus diesem durch mässiges Erhitzen Isopropylalkohol dar, von dem aus er dann leicht zu den Haloïdderivaten gelangte. Nach seiner Angabe löst sich Isopropyljodür bei 48stündigem Erhitzen mit 12 Vol. Wasser fast vollständig. Isopropylbromür löst sich noch leichter und zwar schon bei 48stündigem Erhitzen mit 8 Vol. Wasser. Das Chlorisopropyl endlich zersetzt sich am leichtesten und zwar schon bei 48stündigem Erhitzen mit 6 Vol. Wasser. In allen Fällen genügt die Temperatur des kochenden Wasserbades. Hexyljodür wird nach Erlenmeyer und Wanklyn (Ann. Chem. Pharm. **135**. 141.) in der Weise zersetzt, dass sich beim Erhitzen mit dem gleichen Volumen Wasser neben Jodwasserstoffsäure Hexylen bildet. Carius (Ann. Chem. Pharm. **131**. 173.) hat gefunden, dass sich Aethylenbromür mit Wasser bei 150—160° im zugeschmolzenen Rohre vollständig in Aldehyd, der zum grossen Theil als eine dem Aldehydharz ähnliche Masse abgeschieden wird, und in Bromwasserstoffsäure zersetzt, nach der Gleichung:

$$C_2H_4Br_2 + H_2O = C_2H_4O + 2BrH.$$

Vf. hat nun eine Anzahl von Haloïdverbindungen ein- und zweiwerthiger Alkoholradicale auf ihr Verhalten gegen viel Wasser geprüft und theilt im Nachstehenden einige der bis jetzt erhaltenen Resultate mit. 11 Grm. Jodäthyl wurden mit dem 15fachen Gewichte Wasser in (zwei) Röhren eingeschlossen und es reichte ein 15stündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade zur vollständigen Lösung des Jodürs hin. Der Gehalt der wässerigen Lösung an Jodwasserstoffsäure wurde durch Titriren mit Natronlauge bestimmt und es zeigte sich, dass sich 8,64 Grm. JH gebildet hatten, während aus 11 Grm. Jodür 8,8 Grm. JH zu erwarten waren. Der gebildete Alkohol konnte leicht durch wiederholte Destillation, zuletzt mit Pottasche abgeschieden und an seinem Siedepunkte als Aethylalkohol erkannt werden. *Bromäthyl* löste sich bei sonst gleicher Behandlung nach 18 Stunden. 8,5 Grm. Bromäthyl gaben nicht ganz 5 C.-C. Alkohol, während sich 5,97 Grm. BrH (berechnet 6,31) gebildet hatten. 6,9 Grm. *Isopropyljodür*, nach Morkownikoff's (Ann. Chem. Pharm. **138**. 361) Angabe aus Glycerin, Wasser, Jod und Phosphor dargestellt, hat Vf. mit der 15fachen Menge Wasser in (zwei) Röhren eingeschlossen und fand dasselbe nach 70stündigem Erhitzen im Wasserbade völlig gelöst. Die Lösung enthielt 5,16 Grm. JH. (berechnet 5,19) und der daraus mit geglühter Pottasche abgeschiedene Alkohol zeigte den Siedepunkt von 80—81,5°. Durch diese leichte Zersetzbarkeit des Isopropyljodürs ist eine vortheilhafte Methode zur Darstellung des Isopropylalkohols gegeben. Man verfährt dabei zweckmässig so, dass man beiläufig 20—25 Grm. Isopropyljodür mit der 20fachen Menge Wasser in einer wohlverschlossenen Champagnerflasche durch circa 40 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, nach welcher Zeit die Zersetzung vollständig stattgefunden hat. Vf. hat in einem speciellen Falle 24,6 Grm. Jodür mit 400 Grm. Wasser erhitzt; die Lösung enthielt hiervon 18,3 Grm. JH (berechnet 18,52), während ungefähr 11 C.-C. Alkohol mit Pottasche daraus ab-

geschieden werden konnten. Es ist demnach zur Zersetzung des Isopropyljodürs nicht nothwendig, Bleihydroxyd neben Wasser anzuwenden, wie es FLAWITZKY (Ann. Chem. Pharm. 175. 380.) vorgeschlagen hat. Schon schwieriger gelingt die Zersetzung des *Isobutyljodürs*. 7 Grm. desselben mit der 16fachen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt, waren nach 40 Stunden nur theilweise gelöst. Die wässerige Schicht wurde abgehoben und musste das ungelöst gebliebene Jodür mit neuem Wasser wieder 40 Stunden lang erhitzt werden, bis es vollständig zersetzt war. Die Gesammtmenge der gebildeten Jodwasserstoffsäure betrug 4,5 Grm. (berechnet 4,86). Der Alkohol konnte leicht mit Pottasche abgeschieden und an seinem Siedepunkte als Isobutylalkohol erkannt werden. In ganz gleicher Weise verhält sich das *Isobutylchlorür*. Die Haloïdderivate des Amylalkohols widerstehen der Einwirkung des Wassers bei weitem besser. In Uebereinstimmung mit BUTLEROW's Angabe beobachtete Vf., dass *Amyl* — aus Gährungsamylalkohol dargestellt — von Wasser nur sehr langsam gelöst wurde. Auch bei Anwendung des 18fachen Gewichtes Wasser und einer Temperatur von 120—130° war nach 20 Stunden nur eine kaum merkliche Menge gelöst und kaum der zehnte Theil der von der Theorie geforderten Salzsäure gebildet. Es gaben 2,8 Grm. Chlorür 0,18 Grm. Salzsäure (berechnet 1,95); das unzersetzt Gebliebene, mit neuem Wasser erhitzt, gab nach weiteren 20 Stunden 0,17 Grm., und der Rest, ein drittes Mal mit Wasser behandelt, 0,1 Grm., im Ganzen also 0,45 Grm. Salzsäure. Die Lösung enthielt Amylalkohol. Noch weniger wird *Amyljodür* angegriffen. Nach 90stündigem Erhitzen im Wasserbade und 40stündigem Erhitzen auf 130° mit der 25fachen Menge Wasser blieb es nahezu unverändert. Mit *Hexyljodür* konnte Vf. der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materiales wegen nur einen vorläufigen Versuch anstellen, der die Angabe ERLENMEYER's und WANKLYN's bestätigt. Er gedenkt jedoch den Versuch in Kürze mit einer grösseren Menge Jodür unter Anwendung von viel Wasser auszuführen, um zu sehen, ob man denn nicht auch hier, wie in den früher mitgetheilten Fällen, zum entsprechenden Alkohol gelangen könnte. — Ueber das Verhalten von *Allyljodür* gegen Wasser sind Versuche im Gange. Wie oben erwähnt wurde, hat CARIUS gefunden, dass sich bei der Einwirkung von Wasser auf Aethylenbromid in höherer Temperatur Aldehyd und Bromwasserstoffsäure bilde. Auch in diesem Falle lag die Vermuthnng nahe, dass bei Anwendung einer gesteigerten Wassermenge der Process nach der Gleichung: $BrH_2C—CH_2Br + 2H_2O = HOH_2C—CH_2OH + 2BrH$ verlaufen und sich neben Bromwasserstoffsäure Glykol bilden wurde. Von dieser Voraussetzung ausgehend, hat Vf. 5,3 Grm. Aethylenbromür mit 53 Grm. Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 140—150° erhitzt und konnte nach 52stündiger Einwirkung eine theilweise Zersetzung des Bromürs beobachten. Die wässerige Lösung wurde entfernt und durch eine gleiche Menge neuen Wassers ersetzt. Nach 40 Stunden hatte sich die ganze Menge vollständig gelöst, ohne dass sich Aldehydharz gebildet hätte. Die vereinigten Lösungen enthielten 4,41 Grm. Bromwasserstoffsäure (berechnet 4,56). Bei der Destillation derselben ging in die mit Eis gekühlte Vorlage zuerst eine Flüssigkeit über, die schwachen, aber deutlichen Aldehydgeruch wahrnehmen liess und schied sich eine geringe Menge kleiner Krystalle aus, die bei 11—12° zu klaren Tröpfchen schmolzen, sonach wahrscheinlich Paraldehyd darstellten. Die Menge des gebildeten Aldehydes war aber so gering, dass mit trockenem Ammoniakgas in ätherischer Lösung keine Bildung von Aldehyd-Ammoniak wahrgenommen werden konnte. Nachdem die Flüssigkeit durch Destillation möglichst concentrirt worden war, wurde der letzte, viel Bromnatrium enthaltende Rest aus dem Oelbade abdestillirt und gingen, nachdem die Temperatur bis gegen 200° gestiegen war, dicke, ölige Tropfen über. Das Destillat hinterliess nach 4tägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure beiläufig 1 C.-C. einer glycerinartigen Flüssigkeit, die an ihrem bei 195—198 liegenden Siedepunkte und ihrem intensiv süssem Geschmacke als Glykol erkannt werden konnte. Vf. gedenkt diese Beobachtung zunächst in der Weise zu verfolgen, dass er versuchen wird, Glykol auf diesem sehr einfachen Wege in grösserem Massstabe darzustellen, und die Methode bei ähnlichen Haloïdverbindungen von zweiatomigen Kohlenwasserstoffen auf den Grad ihrer Allgemeinheit und praktischen Brauchbarkeit zu prüfen. Ebenso denkt er auch die Chlorhydrine von zwei- und mehratomigen Kohlenwasserstoffen nach dieser Richtung hin zu untersuchen. (Wien. Sitzungsb. 74. II. Abth. 273.)

H. N. Draper, Ueber die *Löslichkeit des Aethers in wässeriger Salzsäure*. (Chem. N. 35. 87.)

M. König u. **M. Rosenfeld**, Zur Kenntniss des *Traubenzuckers*. Behandelt man eine Auflösung von Glykose in absolutem Alkohol mit Natriumäthylat, so scheidet sich ein weisser voluminöser Niederschlag aus, der an der Pumpe rasch filtrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen, nach dem Pressen und Trocknen über Schwefelsäure ein weisses bis gelblichweisses, leicht zerreibliches Pulver von der Zusammensetzung $C_6H_{11}NaO_6$ — Natriumglykosat — darstellt. Dieses Metallderivat ist ähnlich wie die übrigen bisher dargestellten Metallsubstitutionsproducte der Glykose, nur in erhöhtem Grade, äusserst hygroskopisch. Schon nach kurzem Liegen an der Luft wird es durchscheinend und klebrig, wobei, ebenso wie beim Zusammenbringen mit Wasser, Rückbildung zu Glykose und Natriumoxydhydrat einzutreten scheint. Beim Erhitzen desselben in einem Wasserstoff-

strome bis zur Kochhitze des Wassers treten 2 Mol. Wasser aus, wobei es sich zu einer braunen, schwammartig aussehenden amorphen Masse aufbläht. Diese Umsetzung beginnt bereits bei wenig über 70°C. u. kennzeichnet sich äusserlich durch den Eintritt des Farbenwechsels aus Weiss in Braun. Um von dem Metallderivate zum Halogensubstitutionsproducte zu gelangen, behandelten die Vff. Natriumglykosat in feingepulvertem Zustande mit einer alkoholischen Bromlösung. Es trat hierbei völlige Lösung ein und aus derselben schieden sich nach längerem Stehen, indem sich gleichzeitig ein deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Bromoform bemerkbar machte, weisse blätterige Krystalle aus, deren Analyse ergab, dass man es mit der, der Glykose-Chlornatrium ähnlichen, bekannten Doppelverbindung, „Glykose-Bromnatrium", zu thun hat. Die Bildung dieser Molecularverbindung dürfte zufolge eines secundären Processes vor sich gehen. Es scheint sich zuerst durch die Einwirkung des Broms auf Alkohol Bromoform und Bromwasserstoffsäure zu bilden u. letztere, als im status nascens, auf die Natriumglykose der Art einzuwirken, dass Glykose neben Bromnatrium entsteht, wodurch alle Bedingungen zur Bildung der bezeichneten Doppelverbindung gegeben sind. Zur Darstellung des Halogensubstitutionsproductes scheint es demnach wesentlich zu sein, das Halogen in einer Form zur Einwirkung zu bringen, dass jede Bildung seiner Wasserstoffsäure ausgeschlossen ist. Am geeignetsten hierfür dürfte sich eine Lösung von Brom in Bromoform erweisen. Ein diesbezüglich angestellter Versuch zeigte auch einen äusserlich günstigen Verlauf, nur gelang es bisher nicht, das Reactionsproduct von dem sich gleichzeitig bildenden Bromnatrium völlig zu reinigen, um es einer Analyse unterwerfen zu können. Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass die Vff. Versuche vorbereiten, das Natriumglykosat zur Synthese der Glykoside zu benutzen, indem sie der Ansicht sind, mit demselben dieses Ziel viel leichter erreichen zu können, als es von Schützenberger mit den Acetylproducten der Glykose versucht wurde. (Wiener Sitzungsb. **74.** II. Abth. Dec. 1876; vom Vf. mitgetheilt.)

Tanret u. Villiers, Ueber den *Nucit, eine neue Zuckerart aus den Blättern des Wallnussbaumes.* Dieser Zucker hat die Formel $C_{12}H_{12}O_{12} + 2H_2O$, also dieselbe Zusammensetzung, wie der Inosit, doch unterscheidet er sich von demselben durch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften. Er ist ein neutraler, stark süss schmeckender Körper vom spec. Gew. 1.54 bei 10° (Inosit 1,1154 nach Cloetta), krystallisirt in schönen klinorrhombischen Prismen, ist sehr leicht löslich in Wasser, besonders in warmem, unlöslich in absolutem Alkohol, Chloroform und Aether und scheint kein Rotationsvermögen zu besitzen. Der Inosit reducirt die Kupferlösung nicht, ist nicht gährungsfähig, wenigstens nicht unter gewöhnlichen Umständen, durch Bierhefe, erlangt auch die Gährungsfähigkeit nicht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch er gar keine Veränderung zu erleiden scheint. In der Wärme schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser, welches rasch entweicht. Das auf 195° erhitzte Anhydrid bräunt sich leicht und schmilzt bei 208°. Durch längeres Erhitzen auf 240° scheint er sich nicht wesentlich zu verändern. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entsteht weder Schleimsäure noch Oxalsäure, sondern ein unbeständiges Product, auf welches Vf. noch zurückkommen wird. (C. r. **84.** 393.)

P. de Clermont, Ueber die *Einwirkung der alkalischen Sulphocarbonate auf die Amine der Fettreihe.* Durch frühere Untersuchungen des Vfs. (1876. 84. 309. 676) ist bekannt, dass die Chlorhydrate verschiedener aromatischer Basen mit Sulphocyanammonium oder -kalium bei Gegenwart von Wasser durch doppelte Zersetzung Sulphoharnstoff geben. Hier findet also ein Uebergang des Sulphocyanates in sein Isomeres, den entsprechenden Sulphoharnstoff, Statt. Es wurde versucht, in der fetten Reihe eine ähnliche Reaction zu realisiren. Zu diesem Zwecke erhitzte man chlorwasserstoffs. Aethylamin mit sulphocyansaurem Kalium in wässeriger Lösung, dampfte zur Trockne, erhitzte einige Zeit lang auf 100° und nahm den Rückstand mit Wasser auf. Auf diese Weise erhielt man Chlorkalium und krystallisirtes sulphocyansaures Aethylamin, welches sehr zerfliesslich ist und mit Eisenoxyd die purpurrothe Färbung giebt; niemals aber wollte es gelingen, das Sulphocyanat in den isomeren Aethylsulphoharnstoff zu verwandeln. Durch Erhitzen auf 150° in eingeschlossenen Röhren erhielt man ebenfalls ein negatives Resultat. Dasselbe gilt vom Amylamin, und sonach scheint es, dass die in der aromatischen Reihe mögliche Reaction in der fetten Reihe nicht Statt findet. Vf. theilt ferner mit, dass man beim Erhitzen von Sulphocyansäure mit freiem Anilin ebenfalls nur sulphocyansaures Phenylamin und nicht den entsprechenden Harnstoff erhält. Selbst beim Erhitzen auf 190° trat keine moleculare Umwandlung ein. Die Gegenwart des Chlorammoniums spielt bei dieser Reaction keine Rolle, was dadurch dargethan wurde, dass man ein entsprechendes Gemenge auf 180° erhitzte. Es scheint daher gewiss, dass weder das Chlorammonium noch das Chlorkalium die isomere Umwandlung bewirkt, sondern dass dieselbe nur in Folge der Wechselzersetzung zwischen dem Sulphocyanat und dem Anilinchlorhydrat eintritt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 198.)

Paternó und Spica, *Darstellung des normalen Propylbensols.* Die Vff. liessen Zinkäthyl tropfenweise auf Benzylchlorür fliessen und destillirten den entstehenden genannten Kohlenwasserstoff im Dampfstrome ab. Derselbe giebt mit rauchender Schwefelsäure eine Sulphosäure, welche krystallinische Salze bildet, und aus diesen konnte durch Kalischmelze

das Propylphenol, $\Theta_6H_4(\Theta_3H_7)\Theta H$, welches bei 230° siedet, erhalten werden. Dasselbe giebt ein bei 210—215° kochendes Methylderivat. (Ber. Chem. Ges. **10.** 294.)

W. Bräuninger, Ueber einige *Derivate des rheinischen Buchenholztheerkreosots.* (Ann. Chem. **185.** 339.)

L. Balbiano, Ueber ein neues Cymol, das *normale Butylbenzol*, $\Theta_6H_5\Theta H_2\Theta H_2\Theta H_2\Theta H_3$. Dieses erhielt Vf. indem er moleculare Mengen von Brombenzol und Butylbromür in Benzol gelöst mit Natrium kochen liess. Es ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem, aber nicht an Cymol erinnerndem Geruche; siedet bei 179,5—180,5° bei 748 Mmtr. (corr.), hat ein spec. Gewicht von 0,875 bei 0°, 0,864 bei 15° und 0,794 bei 99,3°. Es ist optisch inactiv und krystallisirt auch bei —16° nicht. (Ber. Chem. Ges. **10.** 296.)

A. Etard, *Darstellung von Chinonen mittels Chlorochromsäure.* In Fortsetzung seiner Versuche (vgl. S. 163) ist Vf. zur Auffindung zweier neuen Körper gekommen. *Nitrochinon*, $\Theta_6H_3(N\Theta_2)\Theta_2$, und *Hydrochinonäther*, $\Theta_6H_4(\Theta H)-\Theta-(\Theta H)\Theta_6H_4$. Ferner stellte er fest, dass die Zersetzung der Chlorochromsäure bei derartigen Reactionen nach der Gleichung: $4\,\Theta r\Theta_2Cl_2 = \Theta r_2Cl_6 + 2\,\Theta r\Theta_3 + \Theta_2 + Cl_2$, verläuft. Das oben genannte Nitrochinon wurde erhalten durch Einwirkung von Chlorochromsäure auf Nitrobenzol (unter Anwendung von Benzol entsteht Chinon). Es krystallisirt in gelben glänzenden Schuppen, ist löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Wasser sowie in siedender Kalilösung; in Schwefelsäure wird es gelöst, aber verändert; Schmelzp. 232°. Auf Phenol wirkt Chlorochromsäure sehr heftig ein, doch lässt sich die Reaction mässigen, wenn man beide Körper zu 20 p. c. in Schwefelkohlenstoff löst und das Reactionsgefäss abkühlt. Sobald ein neuer Zusatz von Chlorochromsäure keine Erhitzung mehr veranlasst, vermischt man das Product mit Wasser, wodurch sich der Schwefelkohlenstoff abscheidet. Das gereinigte Oxydationsproduct ist der Aether des genannten Hydrochinons. Vf. bemerkt, dass er sein Reagens auch noch auf Chloroform und Aethylacetat angewendet hat. Jenes wird in Kohlenoxychlorid $\Theta\Theta Cl_2$ und dieses in Essigsäure und Aldehyd umgewandelt, welcher letztere aus der Aethylgruppe des Aethers stammt (C. r. **84.** 391.)

J. Habermann, Ueber die *Methyläther des Resorcins.* Es entspricht dem besonderen Interesse, welches die Derivate der isomeren Substanzen beanspruchen, die noch vorhandenen Lücken auszufüllen und die vorliegenden Angaben über dieselben möglichst zu ergänzen. Von den Aethern, welche die Diphenole mit den Alkoholradicalen der Methanreihe bilden, sind am vollständigsten die Methyläther gekannt. Wir kennen von diesen Derivaten bis heute die des Brenzkatechins (Ann. Chem. Pharm. **147.** 247.) und des Hydrochinons (ebendas. **177.** 340.) und es schien darum nicht überflüssig, die Methyläther des Resorcins darzustellen und zu studiren. Man erhält die beiden Methylresorcinäther leicht, wenn man Resorcin, methylschwefelsaures Kali und Aetzkali in dem Verhältnisse von 1 Mol. der erstgenannten Verbindung und je 2 Mol. der beiden letzteren Substanzen auf das innigste zusammenreibt, und das Gemisch in zugeschmolzenen Glasröhren durch 4—5 Stunden auf etwa 160° C. erhitzt. Die Umsetzung erfolgt insbesondere leicht, wenn man das Gemenge nach dem Einfüllen in die Röhren mit etwas absolutem Alkohol zu einem dicken Brei abrührt. Nach dem Erhitzen wird der Inhalt der wieder erkalteten Röhren mit viel Wasser und einer zur Neutralisation mehr als hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure angenommen und die Lösung, welche eine reichliche Menge brauner, öliger Tröpfchem enthält, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der braune ölige Rückstand mit einer entsprechenden Wassermenge im Kolben mit vorgelegtem Kühler und unter Erneuerung des abdestillirten Wassers so lange gekocht, als das übergehende Destillat noch kleine Fetttropfen zeigt. Aus dem wässerigen Inhalte der Vorlage, welcher milchig trübe erscheint, sondern sich bald am Roden des Gefässes reichliche Mengen eines farblosen Oeles ab. Es ist dies das Dimethylresorcin. Den im Wasser des Destillates gelöst bleibenden Theil dieses Aethers gewinnt man durch Schütteln mit Schwefeläther. Die im Destillirkolben zurückgebliebene braun gefärbte, von harzigen Flocken verunreinigte Flüssigkeit enthält neben etwas Resorcin den Monomethylresorcinäther. Man gewinnt die beiden Körper, indem man die filtrirte und erkaltete Flüssigkeit wiederholt mit Aether schüttelt und nach dem Abdestilliren des letzteren das Monomethylresorcin vom Resorcin durch fractionirte Destillation trennt.

Monomethylresorcin, $\Theta_6H_4<^{\Theta\Theta H_3}_{\Theta H}$. Der Körper stellt nach dem Reinigen durch wiederholtes, fractionirtes Destilliren eine wasserklare oder schwach gelb gefärbte, das Licht stark brechende, ölige Flüssigkeit dar, welche eine grössere Dichte hat, als das Wasser, an sich einen wenig intensiven, wenig chrakteristischen Geruch zeigt, in verdünnter weingeistiger Lösung aber nicht unangenehm aromatisch riecht. Das Monomethylresorcin löst sich in nicht unerheblicher Menge in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser, sehr reichlich in wässrigem Weingeist und fast in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung hat einen schwach süsslichen, hinterher brennenden Geschmack und eragirt völlig neutral. Mit alkoholischer Kalilösung gesteht dieser Aether zu einem dicken Syrup, welcher sich an der Luft rasch braunroth färbt. Mit Eisenchlorid wird die wässerige

Lösung, wie eine solche des Resorcins, violet gefärbt. Auf —17,5° C. abgekühlt, verwandelt sich die leicht bewegliche Flüssigkeit in einen dicken, zähflüssigen Syrup ohne jede Spur von Krystallisation, der mit steigender Temperatur, noch unter 0°, wieder leicht beweglich wird. Er siedet ohne Zersetzung bei 243—244° C. und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Die Dampfdichte des Monomethylresorcins wurde nach dem vom Vf. modificirten Verfahren von Dumas zu 4,2505 ermittelt, die Theorie verlangt 4,2877. Die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen.

Dimethylresorcin, $C_6H_4<^{OCH_3}_{OCH_3}$. Die Eigenschaften dieses Körpers sind von denen des Monomethylresorcins nur in wenigen Punkten verschieden. Gleich dem letzteren bildet er ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel, welches specifisch schwerer ist als das Wasser, in diesem aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, bei 100° reichlich löslich ist, ebenso wie in wässrigem Weingeist. Mit absolutem Alkohol und Aether ist er in jedem Verhältnisse mischbar. Auf — 17,5° abgekühlt wird er etwas dickflüssiger ohne zu erstarren. Das Dimethylresorcin siedet bei 214—215° ohne alle Zersetzung und ist mit Wasser erhitzt schon bei 100° vollständig flüchtig. Seine Dampfdichte wurde zu 4,7050 bestimmt, die Theorie verlangt 4,7718. Die wässerige Lösung des Dimethylresorcins wird durch Eisenchlorid nicht violet gefärbt.

Beide Methylresorcinäther geben mit Salpetersäure, Chlor und Brom, wie es den Anschein hat nach sehr glatt verlaufenden Reactionen, verschiedene, wenigstens zum Theil gut krystallisirende Derivate, mit deren Studium sich in des Vf's. Laboratorium Hönig befasst, der diese Arbeit auch auf die Methyläther des Brenzkatechins auszudehnen gedenkt, während die diesbezügliche Untersuchung der Abkömmlinge der Hydrochinonmethyläther bereits abgeschlossen ist.

In übersichtlicher Zusammenstellung ergeben sich nun bezüglich der Schmelz- und Siedepunkte der Methyläther der Diphenole folgende Differenzen:

Monomethyläther des *Brenzkatechins*: flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei 199°; des *Resorcins*: dünnflüssig bei gewöhnlicher Temperatur, zähflüssig bei — 17,5°, siedet bei 243 — 244°; des *Hydrochinons*: fest bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei + 53°, siedet bei 243°.

Dimethyläther des *Brenzkatechins*: flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei 205—206°; des *Resorcins*: flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, etwas dickflüssig bei — 17,5° siedet bei 214 — 215°; des *Hydrochinons*: fest, schmilzt bei 55 — 56° C., siedet bei 204 — 205°. (Wien. Sitzungsb. **74**. II. Abth., Dec. 1876., vom Vf. mitgetheilt.)

L. v. Pieverling, Beitrag zur Kenntniss *organischer Selenverbindungen*. (Ann. Chem. **185**. 331; C.-Bl. 1876. 804.)

J. Guareschi, *Darstellung von Nitronaphtalin*. Auf verschiedene Darstellungsmethoden erhielt Vf. immer dasselbe bei 58—59° schmelzende Nitroderivat, welches bei Oxydation mit Kaliumpermanganat bei 208—210° schmelzende Nitrophtalsäure und eine bei 154° schmelzende wohlkrystallisirte Substanz lieferte, welch letztere Dinaphtyl zu sein scheint. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf α-Dibromnaphtalin (Schmelzpunkt 81°) bildet sich Bromdinitronaphtalin und eine Bromphtalsäure vom Schmelzpunkt 135°, welche bei höherer Temperatur weisse sublimirbare Nadeln eines bei 207—208° schmelzenden Anhydrids liefert. Für β-Dibromnaphtalin von Glaser findet Vf. den Schmelzp. 71° und er glaubt, dass es mit dem bei 71° schmelzenden Dibromnaphtalin von Wichelhaus und Darmstädter identisch sei. Aus Nitronaphtalin wird die Nitrogruppe selbst bei Anwendung überschüssigen Broms in der Wärme nur sehr schwierig eliminirt. Vf. erhielt dabei Bromnitronaphtalin vom Schmelzpunkt 122° und 100°. Das zugleich sich bildende Dibromnaphtalin scheint das bei 81° schmelzende zu sein. (Ber. Chem. Ges. **10**. 294.)

J. Habermann, Ueber das *Glycyrrhizin*. Die letzte Untersuchung über diesen Bestandtheil der Wurzel von Glycyrrhiza glabra und echinata rührt von Gorup-Besanez her und datirt aus dem Jahre 1861 (1861. 798.). Uebereinstimmend mit den früheren Angaben beschreibt der genannte Forscher das Glycyrrhizin als ein amorphes, gelblichweisses Pulver etc. Es ist dem Vf. gelungen aus dem käuflichen Producte (bezogen von H. Trommsdorff in Erfurt) durch Behandeln desselben mit Eisessig in bedeutender Menge einen fast farblosen Körper abzusondern, welcher aus Weingeist umkrystallisirt, in meist halbkugeligen, aus prismatischen Nädelchen bestehenden Krystallagregaten anschliesst. Der Körper ist überaus reich löslich in Wasser, sehr löslich auch in starkem Weingeiste, weniger löslich in absolutem Alkohol und so gut wie unlöslich in Aether. Es hat einen intensiv süssen hinterher kratzenden Geschmack und zeigt überhaupt in manchen seiner Eigenschaften eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit dem von Gorup-Besanez beschriebenen Glycyrrhizin. So giebt eine weingeistige Lösung desselben mit einer alkoholischen Chlorcalciumlösung einen weissen, flockigen Niederschlag, und eine ähnliche Fällung erzielt man beim Zusammenbringen von Glycyrrhizin mit Bleizucker, beide in weingeistiger Lösung angewendet. Kocht man das krystallisirte Glycyrrhizin mit Wasser, welches etwa 2 p. c. Schwefelsäure enthält, so scheidet sich ein fester, leicht isabellgelb gefärbter, harz-

artiger Körper aus, der indessen, abweichend von den Angaben Gorup-Besanez, den charakteristisch süssen Geschmack des Glycyrrhizin zeigt. Bezüglich der Zusammensetzung differirt das vom Vf. dargestellte krystallisirte Product im Kohlenstoffgehalte um mehrere Procente von der von Gorup-Besanez beschriebenen Substanz. (Wien. Sitzungsb. 74. II. Abth. Dec. 1876; vom Vf. mitgetheilt.)

Ueber die Anforderungen, welche an ein zu häuslichen Zwecken bestimmtes Wasser zu stellen sind

von

Ferd. Fischer.

(Fortsetzung.)

Allerdings enthält 1 Lit. Regenwasser nicht selten mehrere Milligramm Ammoniak, oft auch salpetrige Säure, welche fast ausschliesslich aus den in die Atmosphäre übergegangenen Zersetzungsproducten thierischer Stoffe stammen. Wie bereits erwähnt, wird aber das Ammoniak von einem nicht verunreinigten Boden zurückgehalten, bis es von dem atmosphärischen Sauerstoffe zu salpetriger Säure oxydirt ist, die dann bei Abwesenheit faulender Stoffe sehr rasch in Salpetersäure übergeführt wird. Ein Quell- oder Brunnenwasser, in welchem im nicht concentrirten Zustande auch nur Spuren von Ammoniak und salpetriger Säure nachzuweisen sind, ist daher mindestens verdächtig, da es aus einem verunreinigten Boden stammt oder noch in Fäulniss begriffene organische Substanzen enthält. Ein Wasser, in welchem die betreffenden Reactionen mit dem Nessler'schen Reagens oder mit Jodkaliumstärke sofort eintreten, sollte nicht zum Genusse verwendet werden.

Salpetersäure. Der dritte Bericht der Rivers Pollution Commission* spricht sich dahin aus, dass, wo immer ein Wasser einen solchen Rest von Stickstoff in Form von Nitraten, Nitriten und Ammoniak enthält, es der früheren Verunreinigung überwiesen ist, und zwar in dem durch den Gehalt an jenen Producten bestimmten Maasse. Auch Reich (Die Salpetersäure im Brunnenwasser und ihr Verhältniss zur Cholera, Berlin 1868), Reichardt (Grundlage S. 18), F. Varrentrapp (Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1869. 448), Goppelsröder (Verhandl. der naturf. Ges. in Basel, Basel 1866. 672) u. A. halten die Bestimmung der Salpetersäure für besonders wichtig, während F. Schulze (Polyt. Journ. 188. 200) sie für ziemlich unwesentlich hält.

---

*Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1872. 426. Der Bericht fährt fort: „Die Wichtigkeit der Angabe beruht ferner nicht auf den im Wasser eingeschlossenen Resten als solchen, da dieselben an sich unschädlich sind, sondern auf der Gefahr, dass ein Theil der ursprünglichen schädlichen Bestandtheile der Umwandlung in unschädliche anorganische Verbindungen entgangen ist. Die Gefahr ist um so grösser, weil es ganz unmöglich ist, durch die chemische Analyse oder durch eine andere Untersuchungsmethode — ausgenommen dadurch, dass das Wasser von den Menschen getrunken wird — festzustellen, ob derartige schädliche Stoffe darin zurückgeblieben sind oder nicht. Wir (die Commission) können diese Gefahr nicht für gering erachten, welcher Natur auch die in den menschlichen Auswurfstoffen sich findenden schädlichen Stoffe sein mögen. Wenn wir aber die Theorie gelten lassen, welche jetzt von denjenigen Physiologen, die sich eingehend mit dem Studium der epidemischen und Infections-Krankheiten befasst haben, meistentheils vertreten wird, dass nämlich diese Krankheiten durch infusorielle zymotische Keime entstehen, dann wird die Gefahr noch drohender wegen des starken Widerstandes, den solche organische und lebende Keime den oxydirenden Agentien entgegensetzen, während todte organische Materien Stück um Stück davon zersetzt werden. Und dass die beregte Gefahr nicht etwa allein in der Einbildung besteht, folgt aus den zahlreichen Typhus- und Cholera-Epidemien, deren Ursache mit aller Schärfe auf das Trinken von Wasser zurückgeführt worden ist, welch letzteres zwar eine vorausgehende Verunreigung durch animalische Stoffe aufwies, in welchem aber keine unmittelbar schädlichen Bestandtheile von der chemischen Analyse entdeckt werden konnten."

Ueber die für ein Trinkwasser zulässige Menge an Nitraten gehen die Ansichten noch weit auseinander. MÜLLER (Journ. f. prakt. Chem. 82. 472) hält 0,00004 derselben, welche mittels Eisenvitriol im Abdampfrückstande von 10 C.-C. noch nachgewiesen werden können, für bedenklich. Die Wiener Commission gestattet nur 4 Mgrm. Salpetersäure (NO_5) in 1 Lit., ebenso REICH und REICHARDT. Die hannoversche Commission will 10 Mgrm. Salpetersäure zulassen, während BRANDES u. der ärztliche Verein (Pol. Journ. 212. 77) sich den vom Verf.* für die hannoverschen Brunnenwässer als Grenzwerth aufgestellten 27 Mgrm. ($^1/_2$ Milligrammäquivalent) Salpetersäure anschliessen. Auch WIEBEL (Die Fluss- und Bodenwässer Hamburgs, Hamburg 1876. 97 u. 102) stimmt diesem zu, schlägt dann aber doch 5 bis 20 Mgrm. Salpetersäure vor.

In ihrem dritten Berichte ist die englische Commission noch der Ansicht, dass ein Wasser als gefahrlos angesehen werden kann, von welchem die chemische Analyse lehrt, dass 100,000 Thle. desselben nicht mehr thierische Stoffe aufgenommen hatten, als sich in 5000 Thln. Londoner Canalwasser finden (V. f. ö. G. 1872. 428). 10,000 Thle. Canalwasser enthalten aber im Mittel 1 Thl. Stickstoff, 1 Lit. Wasser, also 50 C.-C. Canalinhalt = 5 Mgrm. Stickstoff = 19,2 Mgrm. Salpetersäure. In dem mehrfach erwähnten 6. Berichte (p. 17) wird als der einzige vollkommen sichere Weg zur Erlangung eines guten Wassers der bezeichnet, überhaupt alles Wasser, welches jemals mit Excrementalstoffen verunreinigt war, zu verwerfen. Da dies aber nicht immer ausführbar, so werden diese Wässer eingetheilt in ziemlich sicheres, verdächtiges u. gefährliches Wasser. Als ziemlich sicher wird das Wasser bezeichnet, welches aus etwa 30 Mtr. tiefen Brunnen oder aus Quellen geschöpft wird, die nicht durch Oberflächenwasser verunreinigt werden können, wenn dasselbe nicht mehr Verunreinigungen aufgenommen hatte, als 10,000 Thln. Cloakenwasser in 100,000 Thln. entspricht. Verdächtig ist das Wasser der Flüsse, welche kein Canalwasser aufnehmen, sowie das Brunnen- und Quellwasser, dessen frühere Verunreinigung 10 bis 20,000 Thln. Canalwasser in 100,000 Thln. entspricht. Gefährlich ist das Wasser verunreinigter Flüsse und dasjenige Brunnen- und Quellwasser, welches in 100,000 Thln. mehr als 20,000 Thle. Canalwasserverunreinigung aufgenommen hatte. Hier wird also ein Wasser, welches durch eine mindestens 30 Mtr. dicke Erdschicht hindurch gesickert ist, selbst dann noch als ziemlich sicher bezeichnet, wenn dasselbe 10 p. c. Canalwasser aufgenommen hatte, somit unter Zurechnung der Stickstoffverbindungen des Regenwassers etwa 40 Mgrm. Salpetersäure (NO_5) im Liter enthält.

Hierbei ist zu bemerken, dass EKIN (C.-Bl. 1871. 325) in einem Wasser, welches aus einem an Fossilien reichen Oolithhügel stammte, Salpetersäure fand, dass 1 Lit. Regenwasser selbst 13 Mgrm. N_2O_5 enthält. Nach den neuesten Analysen enthalten die Quellen vom Mittenberge bei Chur in 1 Lit. 6 Mgrm. Salpetersäure, das Wasser muss aber sonst gut genannt werden (Jahresber. der naturf. Gesells. Graubündens 1873. 127). Das von SCHMIDT (Arch. d. Naturk. Liv-, Esth- und Kurlands, 1864. 3. 347) als ursprüngliches Quellwasser, frei von Stadtlauge, in Dorpat hingestellte Wasser enthält in 1 Lit. 5,6 Mgrm. N_2O_5. 4 Mgrm. Salpetersäure ist demnach als Grenze denn doch wohl zu eng gezogen, obgleich zugegeben werden soll, dass Quellen aus unbebauten Gegenden ein Wasser liefern, welches in der Regel diese Grenzzahl nicht erreicht.

Ein Quell- oder Brunnenwasser wird man unbedenklich selbst dann für gut erklären können, wenn es 20 Mgrm. Salpetersäure, dagegen nur wenig Chlor u. Spuren von organischen Stoffen enthält und frei ist von Ammoniak, salpetriger Säure und

---

*F. FISCHER, das Trinkwasser, seine Beschaffenheit, Untersuchung und Reinigung (Hannover 1873. 17.) Die hier befolgte Angabe in Milligrammäquivalenten hat für den Chemiker entschiedene Vorzüge; für mit der Stöchiometrie weniger Vertraute (Aerzte, Ingenieure) ist die Berechnung als Mgrm. in 1 Lit., entsprechend Grm. in 1 Cubmtr., vorzuziehen.

niederen Organismen. Für ein brauchbares Wasser wird man unter diesen Verhältnissen bis 40 Mgrm. Salpetersäure zulassen können.

Chlor. Nach Reichardt (Grundlage 17) sind grössere Mengen als 8 Mgrm. Chlor im Liter auffällig. 1 Lit. Quellwasser vom Thüringer Walde enthielt 1,5 bis 2,1 Grm., reines Brunnenwasser in nächster Nähe von Hannover 15 bis 35 Mgrm., bei der Saline in Badenstedt aber 56 Mgrm. Chlor (Mittheil. des hannov. Gewerbev. 1873. 24). Der Verf. stellte hiernach für Hannover als Grenzwerth in 1 Lit. 35,5 Mgrm. (1 Milligrammäquivalent) auf. Wiebel (S. 97) schliesst sich dieser Zahl für Hamburg an.

Es wurde bereits erwähnt, dass das Chlor bei der Beurtheilung eines Wassers ein schätzenswerthes Maass der Zuflüsse aus Gruben u. drgl. bildet. Da jedoch der Salzgehalt des Bodens und damit auch die Chlormenge der nicht verunreinigten Brunnen- und Quellwässer an den verschiedenen Orten ungleich ist, so lässt sich kaum ein allgemein gültiger Grenzwerth aufstellen. Für gewöhnlich kann man annehmen, dass ein reines Wasser nicht mehr als 35 bis 40 Mgrm. Chlor enthält; grössere Chlormengen als 50 Mgrm. sind verdächtig. In zweifelhaften Fällen geben Vergleichungen mit benachbarten Brunnen und Quellen, sowie die bei Verunreinigung mit thierischen Stoffen nie fehlenden Stickstoffverbindungen näheren Aufschluss.

Die Behauptung, Brom- und Fluorverbindungen wirkten kropferzeugend, ist ebenso wenig erwiesen als die Angabe von Chatin, das Wasser, welches kein Jod enthalte, erzeuge Kropfbildung. Bei gewöhnlichen Wasseruntersuchungen kommen diese Stoffe nicht in Frage.

Schwefelsäure. Die Menge der Schwefelsäure schwankt nach Reichardt (Grundlage S. 17) in gutem Wasser zwischen 2 bis 50 Mgrm.; ein 10 Mtr. tiefer Brunnen bei Hannover enthielt 4 Mgrm. Reichardt hält eine Steigerung der Schwefelsäure über 63 Mgrm. im Liter für bedenklich, sowohl hinsichtlich der medicinischen Wirkungen (Sulphate bewirken Verdauungsstörungen und Abführen, Lersch, Trinkwasser S. 21) der Sulphate des Natriums, Kaliums und Magnesiums, wie technisch bei grösseren Mengen von Gyps und Bittersalz. Als Grenze eines guten Trinkwassers für Hannover stellte der Verf. (Polyt. Journ. 210. 287) 80 Mgrm. SO_3 auf; auch Wiebel will 80 bis 100 Mgrm. zulassen. Ein gutes Wasser wird allerdings in der Regel weniger als 80 Mgrm. Schwefelsäure enthalten; ist das Wasser nicht mit thierischen Stoffen verunreinigt, was durch Vergleichung mit benachbarten Wässern u. die übrigen Bestandtheile leicht gefunden wird, so wird man selbst 100—120 Mgrm. zulassen können.

Härte. Nach Bergmann (Maquers' chymisches Wörterbuch; deutsch von Leonhardi, Leipzig 1791. 7. 34 und 48) schmecken die sogen. rohen oder harten Wässer strenge oder gewissermaassen erdig und nicht angenehm, veranlassen gern Leibesverstopfung und schaden auf die Länge der Gesundheit.

Du Pasquier (Pol. Journ. 100. 469) zählt das doppelthohlensaure Calcium zu den nützlichen Bestandtheilen, hält aber den Gyps für schädlich. Boussingault (Pol. Journ. 100. 411) hält den Kalk ebenfalls für einen wesentlichen Bestandtheil des Trinkwassers; Friedleben (Archiv d. Heilkunde 1861. 139) hat jedoch in den Angaben Boussingault's Rechenfehler gefunden, nach deren Berichtigung sich das Gegentheil von dem ergiebt, was derselbe bewiesen zu haben glaubte. Nach Gorup-Besanez (Physiologische Chemie, Erlangen 1874. 91) kann von einer physiologischen Bedeutung des kohlensauren Calciums nicht die Rede sein.

Letheby und Wilson (Journ. für Gasbeleuchtung 1872. 55) behaupten, dass hartes Wasser klarer, kälter, luftreicher und weniger geneigt sei, organische Substanzen in sich aufzunehmen (?), lebende Organismen zu unterhalten, Blei und Zinn aufzulösen als weiches Wasser. In physiologischer Beziehung schützen die Kalksalze den thierischen Körper vor manchen schädlichen Einflüssen. Der menschliche Körper verlangt eine bestimmte Menge phosphorsauren und kohlensauren Kalkes;

ersterer wird uns in der gewöhnlichen Nahrung in hinreichender Menge zugeführt, den kohlensauren Kalk erhalten wir durch das Quell- und Flusswasser. Die Mortalität der grösseren Städte verhält sich umgekehrt wie die Härte des Wassers. Es wurde bereits früher (F. Fischer, Das Trinkwasser, S. 18) gezeigt, dass diese Angaben von Letheby keine allgemeine Gültigkeit haben. Der 6. Bericht der englischen Commission behandelt den Einfluss der harten Wässer auf die Gesundheit sehr eingehend (p. 184 bis 201), kommt dann aber zu dem Schlusse (p. 427), dass ein sehr hartes Wasser geringe Uebel im Körper hervorbringen kann; wenig harte und weiche Wässer, wenn sie frei von schädlichen Stoffen sind, sind gesund. Die Mortalität wird durch hartes Wasser nicht beeinflusst.

Bergeret (Journ. de Pharm. et de Chim. 1874. 37) hat in neuerer Zeit die früher schon v. A. (Lersch, Trinkwasser S. 23) erhobene Beschuldigung wiederholt, gypshaltiges Wasser begünstige Kropfbildung und Cretinismus. In wie weit dies begründet ist, bleibt abzuwarten. Man wird aber der Wiener Commission im Allgemeinen zustimmen können, wenn sie weiches Wasser verlangt, als Maximum aber 180 Mgrm. Gesammtkalk (18° Härte) im Liter zulassen will. Reichardt ist hiermit einverstanden, erwähnt aber, dass sonst völlig reines Wasser aus Muschelkalk selbst 23° Härte zeigen kann. Auch in Brasilien und China soll man weiche Wässer vorziehen, so dass nach Staunton Chinesen von Rang destillirtes Wasser trinken (Bolley, Chemische Technologie des Wassers, Braunschweig 1862. 44).

Von den Magnesiasalzen ist nach Bolley unbedingt zu sagen, dass sie, in nur einigermaassen starker Proportion in einem Wasser vorkommend, dessen Genuss bedenklich machen. Schulze (Polyt. Journ. 188. 198) bezeichnet einen grösseren Gehalt als 100 Mgrm. Magnesia in 1 Lit. Wasser, namentlich als Chlormagnesium, für bedenklich, da dasselbe Veranlassung zu Diarrhöen gebe.

Unter sonst gleichen Verhältnissen ist zum Genusse ein weiches Wasser vorzuziehen, namentlich sollte ein gutes Trinkwasser nicht mehr als 40 Mgrm. Magnesia enthalten und keine grössere Härte als 16 bis 18° zeigen. Verdankt das Wasser seine Härte jedoch vorwiegend einem Gehalte an doppeltkohlensaurem Calcium, so wird man selbst 20 bis 25° zulassen können.

Hinsichtlich der gasförmigen Bestandtheile gilt mit Recht allgemein, dass ein wohlschmeckendes Trinkwasser nicht ganz frei von Sauerstoff und (in Form von Dicarbonaten vorhandener) Kohlensäure sein sollte, unbedingt erforderlich für ein Trinkwasser sind diese Stoffe nicht. Freie Kohlensäure enthalten die gewöhnlichen Brunnenwässer in der Regel nicht (Sitzungsbericht d. Akademie d. Wissenschaften, München 1871. 2. 170). Es dürfte sich übrigens kaum ein Brunnen- oder Quellwasser finden, das diese Stoffe nicht in hinreichender Menge enthielte.

Bei Beurtheilung eines Trinkwassers kommt auch die Temperatur desselben in Frage. Ein gutes Quell- und Brunnenwasser wird im Allgemeinen das ganze Jahr hindurch die mittlere Bodentemperatur, für Deutschland 9 bis 11°, oder doch nur geringe Abweichungen hiervon zeigen (F. Fischer, Trinkwasser S. 9). Ein Wasser, welches durch die Lufttemperatur beeinflusst wird, kann im Winter durch seine Kälte nachtheilig wirken, so dass es vor dem Trinken oft erst erwärmt werden muss. Schwieriger ist es, das zu warme Wasser im Sommer auf die zum Trinken passende Temperatur abzukühlen, da die wenigsten Menschen in der Lage sind, hierzu Eis anwenden zu können.

Ein gutes Trinkwasser soll demnach folgenden Anforderungen genügen:

1. Es muss klar, farblos und geruchlos sein.
2. Die Temperatur in verschiedenen Jahreszeiten darf nur innerhalb geringer Grenzen schwanken.
3. Es darf nur wenig organische Stoffe und keine (Fäulniss-) Organismen enthalten.

4. Es darf kein Ammoniak, keine salpetrige Säure und keine grössere Menge von Nitraten, Chloriden und Sulphaten enthalten.

5. Es soll nicht zu hart sein, namentlich keine wesentlichen Mengen von Magnesiumsalzen enthalten.

Wegen der schwierigen Zerstörung der Fäulnissstoffe im Wasser ist bei Teich- und Flusswasser noch die Bedingung zu stellen, dass dasselbe durchaus keine menschlichen Abfallstoffe aufgenommen haben darf.

Die englische Commission unterscheidet je nach dem Vorkommen:

1. Regenwasser.
2. Bergland-Tagewasser (upland surface water): a. aus nicht kalkigen Schichten oder Schichten, welche weder Calciumcarbonat noch Calciumsulphat enthalten, und b. aus kalkigen Schichten.
3. Tagewasser von cultivirtem Lande: a. von nichtkalkigen Schichten, b. von kalkigen Schichten.
4. Flachbrunnenwasser.
5. Tiefbrunnenwasser: a. aus nichtkalkigen Schichten; b. aus kalkigen Schichten.
6. Quellwasser: a. aus nichtkalkigen Schichten, b. aus kalkigen Schichten.

Als Schlussergebniss ihrer Untersuchungen über die Zulässigkeit dieser Wässer spricht sie sich im 6. Berichte (p. 424) in folgender Weise aus:

1. Das Regenwasser enthält von allen Wässern die kleinste Menge fester anorganischer Stoffe gelöst, wenn es in genügender Entfernung von Städten und in reinen Behältern aufgefangen wird; der Gehalt an organischen Stoffen ist jedoch etwas grösser als in Quell- und Tiefbrunnenwasser.

2. Das Regenwasser, welches von den Dächern abfliesst, ist oft durch so viel faulende Stoffe verunreinigt, dass es ohne Gefahr nicht zu Genusszwecken angewendet werden kann.

3. Das Wasser, welches sich auf uncultivirtem, namentlich kalkfreiem Boden in Teichen und anderen Behältern ansammelt oder durch Sandboden fliesst, ist meist zu häuslichen, besser noch zu industriellen Zwecken verwendbar; mehrere Städte in England und Schottland werden mit solchem Wasser versorgt. Es ist fast immer der Gesundheit zuträglich, hat aber zuweilen einen unangenehmen Geschmack, in Folge eines Gehaltes an torfartigen Stoffen.

4. Das auf cultivirtem Boden gesammelte Wasser ist stets mehr oder weniger durch organische Stoffe des Düngers verunreinigt; es ist zu häuslichen Zwecken nicht gut geeignet, immerhin jedoch nicht so schädlich als verunreinigtes Flachbrunnenwasser, vorausgesetzt, dass der Dünger keine menschlichen Excremente enthielt.

5. Es sollte vor dem Gebrauche stets filtrirt werden.

6. Die englischen Flüsse erhalten Zuflüsse von mehr oder weniger bebautem Boden, werden sie durch städtische und Fabrik-Abflusswässer verunreinigt, so ist ihr Wasser zum Trinken und Kochen nicht verwendbar.

7. Noch schädlicher ist das Flachbrunnenwasser, wenn die Brunnen, wie dies gewöhnlich der Fall ist, in der Nähe von Aborten, Düngergruben u. dergl. liegen. Trotz des grossen Gehaltes an ekelhaften und gefährlichen Stoffen ist es meist klar und wohlschmeckend.

8. Zu Genusszwecken ist am besten Quell- und Tiefbrunnenwasser geeignet. Es enthält die wenigste organische Substanz und ist fast immer klar, wohlschmeckend und gesund. Die Temperatur dieses Wassers wird von den verschiedenen Jahreszeiten nicht merklich beeinflusst, so dass es immer kühl und erfrischend ist.

9. In folgender Tabelle I (siehe nächste Seite) ist die Zusammensetzung der vier brauchbaren Wässer gegeben, als Mittel von 589 Analysen. Es ergiebt sich daraus 1. dass diese Wässer, nach dem geringsten Gehalte an organischen Stoffen ange-

ordnet, die Reihenfolge einnehmen: Quellwasser, Tiefbrunnenwasser, Regenwasser und Tagewasser; 2. dass die Prüfung auf eine vorhergehende Verunreinigung durch thierische Stoffe beim Quell- und Tiefbrunnenwasser vernachlässigt werden kann; 3. dass Regen- und Tagewässer weicher sind als die beiden anderen.

Tabelle I. Zusammensetzung der brauchbaren Wässer. 1 Lit. enthält Milligrm.:

	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Ammoniak	Stickstoff als Nitrate und Nitrite	Gesammtstickstoff	Frühere Verunreinigung* in 100,000	Chlor	Härte**	
								Veränderliche	Gesammt
Regenwasser	0,70	0,15	0,29	0,03	0,42	42	2,2	0,4	0,8
Tagewasser	3,22	0,32	0,02	0,09	0,42	10	11,3	1,5	5,4
Tiefbrunnenwasser	0,61	0,18	0,12	4,95	5,22	4743	51,1	15,8	25,0
Quellwasser	0,56	0,13	0,01	3,83	3,96	3559	24,9	11,0	18,5

10. Nach dem Grade der Gesundheit, Schmackhaftigkeit und Tauglichkeit zum Trinken und Kochen lassen sich die Wässer in folgender Weise anordnen:

Zuträglich	1. Quellwasser 2. Tiefbrunnenwasser 3. Bergland-Tagewasser	vortrefflichen Geschmacks
Verdächtig	4. Regenwasser 5. Tagewasser von cultivirtem Lande	zieml. guten Geschmacks
Gefährlich	6. Flusswasser mit Sielwasser verunreinigt 7. Flachbrunnenwasser	guten Geschmacks

(Schluss folgt.)

---

* Frankland bemerkt hierzu: Es schien von Interesse, einen concreten Ausdruck für die Grösse dieser früheren Verunreinigung mit thierischen Substanzen zu gewinnen, über welchen uns die Kenntnis der Vergangenheit des Wassers Auskunft giebt. Einen solchen Ausdruck hat man erhalten, indem man als Maassstab der Vergleichung das Durchschnittsquantum gebundenen Stickstoffes wählt, welches nach den Analysen von A. W. Hofmann und H. M. Witt 100,000 Thle. des Londoner Sielwassers (Sewage) in Lösung enthalten. Wenn man in Einheiten dieses Maassstabes die frühere thierische Verunreinigung eines Wassers nach der Menge von Ammoniak, von Nitraten und Nitriten bemisst, welche es in Lösung hält, so darf man nicht ausser Acht lassen, dass das Regenwasser selbst diese Substanzen, obwohl nur in äusserst geringer Menge, enthält. Die mittlere Quantität Stickstoff im Regenwasser haben sehr zahlreiche Analysen zu 0,032 Thln. in 100,000 (0,32 Mgrm. in 1 Lit.) ergeben, und wenn man diesen Betrag von der Menge Stickstoff (in der Form von Ammoniak, von Nitraten und Nitriten) abzieht, welche die Analyse eines Trinkwassers ergeben hat, so bleibt nur selten ein Rest, es sei denn das Wasser durch thierische Materien verunreinigt gewesen. So fand man, dass von 198 Gebirgswässern, welche von der Rivers Pollution Commission gesammelt und untersucht wurden, nur 19 in 100,000 Thln. mehr als 0,032 Thle. Stickstoff in der Form von Ammoniak, Nitraten und Nitriten enthielten, und unter diesen letzteren wiederum war keines, von dem man hätte sagen können, dass die Möglichkeit einer Verunreinigung mit thierischen Stoffen absolut ausgeschlossen gewesen wäre. Ebenso zeigten von 21 Quellwässern unzweifelhaft unbefleckten Ursprunges nur zwei einen etwas grösseren Gehalt als 0,032 Thle. u. auch bei diesen war der Ueberschuss ein sehr geringer.

Hat man die angeführte Zahl in Abzug gebracht, so bezeichnet der Rest, wenn ein solcher bleibt, den Stickstoff, welcher der Oxydation thierischer, in das Wasser gelangter Stoffe seinen Ursprung verdankt. So enthält ein Wasser, in welchem die Analyse 0,326 Thle. Stickstoff (in der Form von Ammoniak, von salpeters. und salpetrigs. Salzen) in 100,000 Thln. nachgewiesen hat, 0,326—0,032 = 0,294 Thle. Stickstoff von thierischer Materie stammend. Dies ist nun in der That die Menge des gebundenen Stickstoffes, welcher in 2940 Thln. des Durchschnittsinhaltes der Londoner Siele enthalten ist, und deshalb sagt man, ein solches Wasser zeigt in 100,000 Thln. 2940 Thle. früherer thierischer Verunreinigung.

** 5° englisch = 4° deutsch.

Kleine Mittheilungen.

Mittel gegen das Nachgrünen des Anilinschwarz, von C. F. Brandt. Das Nachgrünen des Anilinschwarz wurde schon vor 2 Jahren von Brandt (1875. 295) eingehend besprochen, jedoch ohne Angabe eines radicalen Mittels gegen diesen Uebelstand, welcher seitdem sich eher gesteigert als vermindert hat. Nunmehr veröffentlicht derselbe Vf. ein einfaches Mittel, um jenes Nachgrünen zu verhindern. Er färbt die mit Anilinschwarz bedruckte und für den Appret fertig gerichtete Waare in einer ganz schwachen Anilinvioletlösung nach, giebt dann, um das eingefärbte Weiss zu reinigen, ein Chlor-, unter Umständen auch ein Seifenbad und hierauf den Appret. Das Anilinschwarz hat bei dieser Operation wirklich Anilinviolet aufgenommen, denn es erträgt ein sehr starkes Chloren, namentlich aber wird es nicht mehr grün. Wird eine so behandelte Waare 10 Min. lang in eine Lösung von schwefliger Säure gelegt, so ist kein Grünwerden zu bemerken, während gewöhnliches Anilinschwarz unmittelbar nach dem Eintauchen in diese Flüssigkeit einen grünen Ton annimmt. Das Verfahren ist freilich nur für einfärbig Anilinschwarz zu verwenden; doch ist es gerade dieser Artikel, welcher von dem Uebelstande des Nachgrünens zumeist heimgesucht wird. (Bull. de Mulhouse 1876. 441; Pol. J. **223**. 331.)

Ueber die Bildung des Alizarins und Anthrapurpurins, von W. H. Perkin. In der chemischen Abtheilung der British Association (Glasgow 6. Sept.) gab Perkin einen historischen Rückblick auf die Entstehung und Entwickelung der Theerfarben-Industrie und trug eine längere Abhandlung vor, welche der Engineer, Sept. 1876. 229 nach ihrem Wortlaute vollständig veröffentlichte. Des erste Theil bezieht sich hauptsächlich auf die Anilinfarben; der zweite Theil behandelt das künstliche Alizarin und bietet ein doppeltes Interesse, weil er mitunter ganz neue und von den bisherigen Anschauungen abweichende Ansichten über diesen Gegenstand ausspricht. Nach Perkin enthält jedes künstliche Alizarin, insbesondere das nach seinem Verfahren vom J. 1869 in England bis zum J. 1873 und auch noch in späterer Zeit aus Dichloranthracen dargestellte Product mehr od. weniger grosse Mengen Anthrapurpurin, denselben Körper, welchen Caro aus der Isoanthraflavinsäure, einem Nebenproducte der Alizarinfabrication, und welchen Rosenstiehl aus dem einen Bestandtheile des Anthraflavons gewonnen hat. Perkin (1876. 470) weist nun diesem Anthrapurpuringehalte des Alizarins eine ganz hervorragende Rolle in der Alizarinfärberei zu, sowohl was die Ausgiebigkeit, als was die Lebhaftigkeit der resultirenden Nüancen betrifft. Das Anthrapurpurin ist nach ihm ein ebenso werthvoller Farbstoff wie das Alizarin selbst; namentlich aber ist es dem mit ihm isomeren Purpurin, welches als Farbstoff nur geringe Bedeutung hat, als solcher weit überlegen. Es ist zu constatiren, dass dieses absprechende Urtheil über das Purpurin mit den Untersuchungen Rosenstiehl's (1874. 692) vor der Hand sehr wenig übereinstimmt, es müsste denn sein, dass R's. Purpurin und Perkin's Anthrapurpurin im Verlaufe späterer Untersuchungen sich als identisch erweisen würden. Gerade so wie R. den Satz aufstellte, dass kein Krapproth, kein Fleurrosa ohne die Mitwirkung von Purpurin oder Purpurinhydrat mit Alizarin allein gefärbt werden kann, ebenso schreibt Perkin die glänzenden Erfolge des künstlichen Alizarins dessen obligatem Anthrapurpuringehalte zu, indem er beifügt, dass Anthrapurpurin auf nicht geölter mordancirter Baumwolle ein Roth liefere, das einem mit Krapp oder Garacin erzeugten Türkischroth an Feuer und Leben fast gleichkomme*. Das Anthrapurpurin giebt nach Perkin mit Thonerdemordant ein lebhafteres Scharlachroth als Alizarin, sein Violet mit Eisenmordant ist blauer als Alizarinviolet, seine Behandlung in der Färberei entspricht vollkommen der des Alizarins, so dass beide nebeneinander sich verwenden lassen, wie ja ursprünglich beide neben einander als künstliches Alizarin auf den Markt kamen. Später wurden sie getrennt in den Handel gebracht: nahezu reines Alizarin unter der Benennung „Alizarin für Roth mit Blaustich" und nahezu reines Anthrapurpurin als „Alizarin für Scharlachroth".

Um die Entstehungsweise des Anthrapurpurins bei der fabrikmässigen Darstellung des Alizarins zu erklären, erinnert Perkin an die Thatsache, dass der Ausgangspunkt für das Alizarin nicht reine Anthrachinondisulphosäure, sondern ein Gemenge derselben mit Anthrachinonmonosulphosäure vorstellt. Nun liefert die letztere $C_{14}H_7(SO_3H)O_2$ beim Erhitzen mit Aetzkali oder Aetznatron zunächst Monooxyanthrachinon, $C_{14}H_7(HO)O_2$, einen gelben Körper ohne Werth für die Färberei; bei weiterem Schmelzen mit Kalihydrat oxydirt sich derselbe zu Dioxyanthrachinon oder Alizarin, $C_{14}H_6(HO)_2O_2$. Die Anthrachinondisulphosäure, $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$, liefert beim Erhitzen mit Alkalien zunächst das Salz einer Oxyanthrachinonsulphosäure von der Zusammensetzung $C_{14}H_6(HO)(SO_3H)O_2$, indem vorerst nur ein Schwefelsäurerest gegen Hydroxyl umgetauscht wird; aus diesem Zwischengliede entsteht beim weiteren Erhitzen ein Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_6(HO)_2O_2$, die Anthraflavins., eine Isomere des Alizarins ohne dessen Färbevermögen, und aus der Anthraflavinsäure bildet sich wiederum bei weiter fortgesetztem Schmelzen mit Kalihydrat als Oxydationsproduct ein wirklicher Farbstoff, das Anthrapurpurin, von der Zusammensetzung $C_{14}H_5(HO_3)O_2$ (vgl. die kurze Notiz des

* Die Fabrik Leverkufen bei Köln offerirt gegenwärtig ihr Alizarin III b mit dem Bemerken, dass dasselbe fast reines Isopurpurin vorstelle.

Vf's. 1876. 355). Doch entwickelt sich in der Schmelze gleichzeitig Wasserstoff, welcher eine theilweise Reduction der beiden Oxyanthrachinone zu Anthrachinon (beziehungsweise Anthrahydrochinon und Anthrachinonhydron und sogar Benzoësäure) bewirkt und dadurch eine geringere Farbstoffausbeute verursacht. Um diesem Verluste zu begegnen, giebt man jetzt dem kaustischen Alkali einen geringen Zusatz von chlorsaurem Kali, grade so viel, als die Verhinderung jener Reduction erfordert, und erzielt damit eine von der theoretischen Berechnung nicht viel abweichende Ausbeute an Alizarin und Anthrapurpurin.

Schliesslich kommt PERKIN noch speciell auf die Bereitung des künstlichen Alizarins aus Dichloranthracen zurück. Er verweist auf die Leichtigkeit, mit welcher aus letzterem Disulphodichloranthracensäure und aus dieser wieder Anthrachinondisulphosäure entsteht, und erklärt aus diesen Verhältnissen im Anschlusse an die obigen Betrachtungen den grösseren Gehalt des nach dieser Methode gewonnenen Alizarins an Anthrapurpurin. (Pol. J. **223**. 321.)

Ueber russische Platinerze vom Ural, von S. KERN. Vf. hat Proben solcher Erze analysirt, von denen Nr. I.—III. aus dem Goroblagodatsky-Districte, Nr. IV.—VI. aus dem Nishni-Tagil-Districte stammen.

Platin	87,50	84,50	80,05	80,87	71,20	89,05
Rhodium	1,20	2,90	1,05	4,44	1,50	4,60
Iridium	0,05	0,90	2,50	0,06	2,40	Spuren
Osmium	0,01	0,06	Spuren	Spuren	0,05	„
Palladium	1,05	0,05	2,03	1,30	1,95	2,35
Eisen	8,60	7,55	11,04	10,82	13,40	3,40
Kupfer	0,65	0,60	1,02	2,30	6,70	0,59
Osmiridium	1,50	2,80	2,51	0,11	2,65	Spuren
Gesammtmenge	100,56	99,90	100,20	99,90	99,85	99,99

(Chem. News. **35**. 88.)

Ueber die active Substanz von Strophantus hispidus, von E. HARDY u. N. GALLOIS. Man pulvert die von ihren Haaren befreiten Samenkörner der Pflanze, macerirt sie in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol, decantirt letzteren und verdampft ihn, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und überlässt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung. Es setzen sich dann farblose Krystalle ab, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Diese sind in Wasser und Alkohol löslich, in Aether und Chloroform wenig oder gar nicht löslich. Sie reagiren nicht auf Lackmus und besitzen nicht die Eigenschaften der Alkaloide. Sie werden weder durch Quecksilberjodür noch durch Jodkalium, noch durch Jod-Jodkalium, noch durch Kalium- und Cadmiumjodid, noch durch Phosphormolybdänsäure, noch durch Platinchlorid, noch durch Goldchlorid gefällt. Sie enthalten keinen Stickstoff. Ihre wässerige Lösung mit etwas Schwefelsäure zum Sieden erhitzt giebt eine Flüssigkeit, welche die Kupferlösung nicht reducirt und deshalb kann die Verbindung auch nicht zu den Glykosiden gezählt werden. Die Vff. geben ihr vorläufig den Namen *Strophantin*. Dasselbe ist sehr giftig und offenbar das active Princip der Drogue. Die Haare, welche von den Samenkörnern getrennt wurden, behandelte man in gleicher Weise und erhielt daraus durchscheinende farblose Krystalle, welche alle Eigenschaften eines Alkaloides besassen. Diese Substanz nennen Vff. vorläufig *Inein*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 247.)

Ueber Paraffine aus einer doleritischen Lava, von O. SILVESTRI. Eine der vorgeschichtlichen Zeit angehörige doleritische Lava vom südöstlichen Fusse des Aetna enthält eine petroleumartige Substanz eingeschlossen, welche durch Aether ausgezogen werden kann. Hieraus hat Vf. zwei krystallinische Paraffine (Schmelzp. 52 u. 57°) abgeschieden, und das zurückbleibende Oel gleicht in jeder Beziehung dem Petroleum. Es fängt gegen 80° zu sieden an, der Siedep. steigt allmälig bis gegen 430° und es bleibt schliesslich nur eine geringe Menge einer asphaltartigen Substanz zurück. Der grösste Theil des Oeles destillirt zwischen 200—280° und Vf. betrachtet es als ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$ von C_{13} bis C_{18}. Das Oel enthält ausserdem noch etwas über 4 p. c. Schwefel, welcher sich nach theilweisem Abdestilliren des Oeles beim Erkalten in monoklinen Prismen ausscheidet. Die Bildung dieses merkwürdigen Einschlusses kann so erklärt werden, dass die Lava, über organische Gebilde hinfliessend, diese letzteren einer Art von trockner Destillation aussetzte und die Producte dieser Zersetzung sich in dem mehr erkalteten zäheren oberen Theile des Lavastromes blasenweise ansammelten. (Ber. Chem. Ges. **10**. 293.)

Ueber das optische und chemische Verhalten einiger Eiweissubstanzen, insbesondere der dialysirten Albumine, von H. HAAS. Vf. wurde durch die mangelnde Uebereinstimmung des durch Polarisation gefundenen Eiweissgehaltes mit dem augenscheinlichen Gehalte darauf geführt, die Drehung einiger Eiweissarten, sowie den Einfluss von Salzen etc. darauf, näher zu untersuchen. Zur Feststellung der spec. Drehung diente ein Wild'sches Polaristrobometer. Der Gehalt der Eiweisslösungen wurde durch Eintrocknen bestimmt und der Aschengehalt in Abzug gebracht. Die spec. Drehung von Eieralbuminlösungen nahm beim Verdünnen entsprechend der Menge des zugesetzten Wassers ab, wie auch HOPPE angegeben hatte. Auch bei Verdünnung mit

gewöhnlichem phosphorsauren Natron, sowie mit saurem phosphorsauren Kali änderte sich die spec. Drehung des Albumins nicht. Da die natürlichen Lösungen des Albumins aber einen beträchtlichen Gehalt an Salzen haben, war es nöthig, die Versuche mit salzfreien, resp. möglichst salzarmen Lösungen zu wiederholen. Es gelang dem Vf. nun ebenso wenig, wie einer Reihe von Beobachtern nach SCHMIDT — HEYNSIUS, HUIZINGA, WINOGRADOFF — eine salzfreie Albuminlösung herzustellen, trotzdem dass die Diffusion bis auf 20 Tage ausgedehnt und bei einer Reihe von Versuchen die Aussenflüssigkeit bis auf 40° erwärmt wurde. Bei diesem Verfahren gelang es allerdings, die Chloride in 2 Tagen zu entfernen, das Eiweiss hinterliess beim Verkohlen aber immer noch Asche. Die erhaltenen sehr salzarmen Eiweisslösungen trübten sich beim Verdünnen mit Wasser und gaben mit Essigsäure einen Niederschlag von Globulin, welches also durch die Dialyse nicht vollständig entfernt wird; sie verhielten sich beim Erhitzen zum Theil wie gewöhnliche Eiweisslösungen, zum Theil näherten sie sich dem von ARONSTEIN und SCHMIDT beschriebenen salzfreien Albumin: in den letzteren Fällen war vor der Dialyse Essigsäure zur Ausscheidung alles dadurch Fällbaren hinzugesetzt. Der Aschengehalt betrug durchschnittlich noch etwa 1 p. c., im Minimum aber 0,5 p. c. Die spec. Drehung des Eieralbumins stellte sich nach 5 Versuchen auf —38,08° (nach HOPPE-SEYLER —35,5°). Der Zusatz von verschiedenen Salzen, nämlich Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, kohlensaurem und gewöhnlichem phosphorsauren Natron, saurem phosphorsauren Kali und schwefelsaurer Magnesia ändert die spec. Drehung nicht; nur wenn die Flüssigkeit suspendirtes Globulin enthält und dieses durch den Salzzusatz in Lösung geht, steigt die spec. Drehung. Aus Serum gelang die Entfernung der Salze vollständiger, bis auf 0,167 p. c. Das Verhalten dieser Lösung war von dem des verdünnten Serums nicht verschieden. Als Drehung ergab sich ein Mal —55,75°, zwei Mal —62°. Globulin in Na_2CO_3 gelöst zeigte 59,75° Drehung. Alkalialbuminat, in Natronlauge gelöst, drehte nur 55°; ein Zusatz von wenig Alkali steigerte vorübergehend die Drehung; bei Zusatz einer grossen Menge nahm die Drehung sofort ab: bis auf —16,75; das Alkali hatte also zersetzend gewirkt. Neutralisirt man das Alkali mit Schwefelsäure, so ist doch die Drehung geringer, wie bei einer Lösung, die mit der entsprechenden Menge Natriumsulphat versetzt wurde. Endlich wurde noch von derselben Lösung dialysirten Eieralbumins ein Theil in Alkalialbuminat übergeführt, der andere in Säurealbuminat; die spec. Drehung des ersteren betrug 62,2°, des zweiten 63,12, war also wohl dieselbe. Die Untersuchungen sind im Laboratorium von HUPPERT ausgeführt. (Pflüg. Arch. 12. 378; Med. C.-Bl. 14. 678.)

Bestimmung von Magnesia in Trinkwasser, von WANKLYN. Vf. giesst in eine Literflasche 700 C.-C. des zu untersuchenden Wassers, setzt 0,5 Grm. feines oxalsaures Ammoniak zu, schüttelt das Ganze einige Minuten tüchtig um und bringt es auf ein Filter. Nachdem das erste Filtrat weggegossen, werden 70 C.-C. desselben zur Seifenprobe genommen, um die Härte zu bestimmen. Enthält das Wasser wenig Magnesia, so wird das Filtrat nach dem Fällen mit dem Oxalate nicht mehr als 3 C.-C. Seifenlösung verlangen, um einen vollen und bleibenden Seifenschaum zu geben; enthält das Wasser dahingegen viel Magnesia, so wird mehr Seifenlösung nöthig sein, um einen bleibenden Seifenschaum zu erhalten. Die Magnesiahärte, in verdünnten Lösungen, ist nicht der Kalkhärte äquivalent. Enthält z. B. ein Wasser nur kohlensauren Kalk und hat eine Härte von 13°, so würde die Härte 19° sein, wenn der Kalk durch sein Aequivalent Magnesia ersetzt würde. Nach seinen Versuchen bindet 1 Aeq. Seife 1 Aeq. Kalk und $1^1/_2$ Aeq. Seife binden 1 Aeq. Magnesia. In conc. Magnesialösungen ist das Verhalten der Seifenlösung ganz anders. (Amer. Chem. 1876. 266; Arch. Pharm. [3] 10. 70.)

Technische Notizen.

Darstellung von Eisenphosphat; von BOX, AUBERIN, BOBLIQUA und LEPLAY. (Engl. Patent.) — Roher phosphorsaurer Kalk wird in Salzsäure gelöst und die Lösung bis zum Ausfällen der Phosphorsäure mit einer Lösung von Eisenoxyd in Salzsäure versetzt. So gewonnenes Eisenphosphat wird als Desinficirungsmittel für Cloaken u. dergl. verwendet, oder durch Calciniren mit Glaubersalz und Kohle in Sodaphosphat überführt. Das zum Desinficiren gebrauchte Salz giebt natürlich Ammoniakphosphat, welches zur Phosphorgewinnung benutzt werden kann. (Ber. Chem. Ges. 9. 1694.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 19. Chemisches 9. Mai. 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. H. C. Grinwis, Ueber die Theorie der *Resonatoren.* (Pogg. Ann. **160.** 276.)

F. Kohlrausch, Beitrag zu Boltzmann's Theorie der *elastischen Nachwirkung.* (Pogg. Ann. **160.** 225.)

H. Schröder, Untersuchungen über die *Volumconstitution fester Körper.* (Pogg. Ann. **160.** 199.)

C. Grotrian, Weitere Mittheilungen über den *Zusammenhang zwischen der Viscosität und dem galvanischen Leitungsvermögen verschiedener Flüssigkeiten.* (Pogg. Ann. **160.** 238.)

J. Moser, Die *Spectren der chemischen Verbindungen.* (Pogg. Ann. **160.** 177.)

N. Teclu, *Stromregulator für Gas.* (Pogg. Ann. **160.** 219.)

A. Terquem, Ueber die *Theorie der Kältemaschinen.* (C. r. **84.** 602.)

2. Allgemeine Chemie.

E. Mulder, Ueber *moleculare Volumeinheit für Gase und Dämpfe.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 369.)

L. Liebermann, Ueber die *Einwirkung der Thierkohle auf Salze.* Die Thierkohle hat die Fähigkeit, eine sehr grosse Anzahl der verschiedensten Salze in der Weise zu zerlegen, dass freie Säure, und zwar in quantitativ bestimmbarer Menge entsteht; ferner werden fast alle Arten von chemischen Verbindungen bei der Filtration durch Kohle aus ihren Lösungen zurückgehalten. Es wurde constatirt, dass die Anziehung der Kohle für Basen stärker sei als für Säuren. (Wien. Anz. 1877. 42.)

T. E. Thorpe, Ueber die *Theorie der Bunsen'schen Lampe.* (Chem. N. **35.** 99.)

Fr. Mohr, *Scheinbare anomale Zersetzungen durch Kohlensäure.* Vf. führt eine Reihe von Zersetzungen auf, bei welchen die Kohlensäure stärkere Säuren, wie Phosphorsäure, Essigsäure und Chromsäure zu verdrängen im Stande ist. (Ann. Chem. **185.** 286.)

G. Quincke, Ueber *Diffusion* und die Frage, ob *Glas für Gase undurchdringlich ist.* Allen Körpern pflegt man die allgemeine Eigenschaft der Porosität beizulegen. Ueber die Grösse der Poren oder der Moleküle, aus denen die Körper bestehen, weiss man so gut wie nichts. Es wäre aber wohl möglich, dass zusammengesetzte Moleküle, besonders solche mit grossem Moleculargewichte, einen grösseren Raum einnehmen und Körper mit weiteren Poren bilden, als solche mit kleinem Moleculargewichte. Dann würde ein Wasserstoffmol. den kleinsten Raum einnehmen und es wäre denkbar, dass Wasserstofftheilchen durch die Poren fester Körper wie Glas hindurchgehen könnten. Wenn auch diese Ansichten vielleicht in Widerspruch zu stehen scheinen mit einer jetzt weit verbreiteten hypothetischen Anschauung über die Beschaffenheit der Gase, so kann doch die Frage, ob Gase durch die Poren des Glases hindurchgehen können, allein durch die Erfahrung entschieden werden. Zu diesem Zwecke hat Verf. versucht, jahrelang Wasserstoff und Kohlensäure mit einem

Drucke von 40 bis 120 Atmosphären durch eine Glaswand von 1,5 Mmtr. Dicke zu treiben und die hindurchgegangene Gasmenge mit der Waage als Gewichtsverlust zu bestimmen. Der eine Schenkel einer V-förmigen Glasröhre war eine oben geschlossene enge Capillarröhre von 200 Mmtr. Länge; der andere Schenkel eine oben offene, in der Mitte eingeschnürte Glasröhre von 150 Mmtr. Länge, 8 Mmtr. Durchmesser und 1,5 Mmtr. Wandstärke.

In den offenen Schenkel wurde ein Tropfen Quecksilber, darüber verdünnte Schwefelsäure gebracht, in den oberen Theil etwas Zinkblech geschoben, welches durch die Einschnürung an der Berührung mit der Schwefelsäure verhindert wurde und das offene Ende vor der Glasbläserlampe sorgfältig zugeschmolzen. Vier in der beschriebenen Weise vorgerichtete Apparate wurden mit der Methode der doppelten Wägung gewogen und dann durch Neigen die Schwefelsäure mit dem Zink in Berührung gebracht. Der Druck des Wasserstoffes ergab sich aus der Volumenverminderung der Luft in der Capillarröhre, welche als Manometer diente. Derselbe betrug am ersten Tage in den verschiedenen Apparaten $1^1/_2$ bis 10 Atmosphären, stieg in 5 Monaten auf 27 bis 54 Atmosphären und in 17 Jahren auf 25 bis 126 Atmosphären. Während dieser Zeit wurden die Apparate mehrfach auf einer vortrefflichen Waage mit doppelter Wägung gewogen und stets bis auf 0,1 Mgrm. bis 0,3 Mgrm. genau dasselbe Gewicht gefunden (8,2556 bis 16,5461 Grm.). Ein anderer ähnlicher Apparat mit kohlensaurem Kalk und conc. Schwefelsäure, in welchem der Druck der Kohlensäure am ersten Tage 21 Atm., nach 5 Monaten 34 Atm. und nach 17 Jahren 44 Atm. betrug, zeigte ebenfalls stets dasselbe Gewicht (14,6361 Grm.).

Nach diesen Versuchen vermag also ein Druck von 40 bis 120 Atm. nicht eine merkliche Menge Kohlensäure oder Wasserstoffgas während eines Zeitraumes von 17 Jahren durch eine Glaswand von 1,5 Mmtr. Dicke hindurch zu treiben. Während ursprünglich die conc. Schwefelsäure die Glaswand benetzte und einen spitzen Randwinkel (scheinbar 0°) zeigte, ist allmälig im Laufe der Jahre der Randwinkel stumpf geworden und die concentrirte Schwefelsäure fliesst in dem Glasrohre mit verdichteter Kohlensäure wie Quecksilber in einer mit Luft gefüllten Glasröhre. In der Atmosphäre von Wasserstoff ist der Randwinkel bei der verdünnten Schwefelsäure, welche ursprünglich die Glaswand ebenfalls benetzte, auch gewachsen bis etwa 60°. Es scheint sich also allmälig im Laufe der Jahre unter dem Einflusse des grossen Druckes die Glaswand mit einer dünnen Schicht Kohlensäure, resp. Wasserstoffgas bekleidet zu haben, welche eine andere Anziehung als Glas auf die Flüssigkeitstheilchen am Rande der Oberfläche ausübt. Eine ähnliche Gasschicht wird sich auch auf der Oberfläche des Zinks abgelagert und die weitere chemische Einwirkung der Säure verhindert haben. — Auf die Schlussfolgerungen, welche Vf. aus diesen Versuchen bezüglich der Dimensionen der Moleküle zieht, sei hiermit verwiesen. (Poggend. Annal. **160.** 118.)

Berthelot, *Einfluss des Druckes auf die chemischen Erscheinungen.* Die vorstehende Arbeit, namentlich der darin mitgetheilte Versuch über die Wasserstoffentwickelung durch Zink und Schwefelsäure veranlasst den Vf., auf Ideen hinzuweisen, welche er schon vor mehr als 10 Jahren ausgesprochen hat (Ann. Chim. Phys. [4] **18.** 95). Quincke's Versuche zeigen, dass die Wasserstoffentwickelung durch den Druck nicht aufgehalten, sondern nur verlangsamt wird. Hiernach erleidet nicht die chemische Affinität, sondern nur die Ausdehnung und Natur der angegriffenen Fläche durch den veränderten Druck Modificationen, das Metall bedeckt sich mit einer fest anhaftenden Gasschicht, während sich die Säure in der Umgebung dieser Metallfläche sättigt etc. (C. r. **84.** 477.)

J. H. van't Hoff, Die *Lagerung der Atome im Raume.* Freie Bearbeitung von des Vf's. Broschüre: „La chimie dans l'espace" von F. Herrmann, in welcher die von uns früher (1875. 417) angegebenen Ideen des Vfs. entwickelt sind. (Braunschweig, Vieweg und Sohn 1877.)

3. Anorganische Chemie.

V. Meyer, Zur Kenntniss der *Ammonium-Verbindungen.* Erwiderung auf die Abhandlung von Ladenburg und Struve: Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffes, S. 178. (Ber. Chem. Ges. **10.** 309.)

J. W. Gatehouse, *Einwirkung von Mangansuperoxyd auf Ammoniumnitrat.* Diese Einwirkung beginnt bei 165°, d. h. bei der Temperatur, bei welcher das Ammoniumnitrat für sich zersetzt wird, und wenn die Temperatur zwischen 165 und 200° erhalten wird, so tritt heftiges Aufschäumen der Masse ein u. ein constanter Strom eines unsichtbaren Gases entwickelt sich, welches weder brennbar ist, noch durch Wasser oder Pyrogallussäure und Kali absorbirt wird; dieses Gas ist reiner Stickstoff und wird nach der Gleichung $MnO_2 + 4NH_4.NO_3 = Mn(NO_3)_2 + 8H_2O + 6N$ entwickelt. 320 Grm. Ammoniumnitrat gaben 67,14 Lit. Stickstoff von normalem Drucke und Temperatur. Ein Versuch, bei welchem 3 Grm. Nitrat mit dem gleichen Gewichte Mangansuperoxyd im Quecksilberbade auf 205° erhitzt wurden, gab 606 C.-C. Stickstoff, während die Rechnung 630 C.-C. verlangt. Wenn man

über 215° erhitzt, so wird die Reaction verwickelter, indem sich das entstandene Manganitrat in Manganoxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff zersetzt. (Chem. N. **35**. 118.)

J. Haver Droeze, Ueber die *Löslichkeit des Gypses in Wasser u. einigen Salzlösungen.* Die widersprechenden Angaben, die man über die Löslichkeitsverhältnisse des Gypses findet, veranlassten den Vf. neue Versuche darüber auszuführen. Er beschreibt dieselben genau und stellt seine Resultate, welche sich auf Temperaturen zwischen 0 u. 36° beziehen, mit denen von Marignac, zwischen 40 und 100° zusammen. Hiernach liegt das Maximum der Löslichkeit zwischen 30 und 35°. 1 Thl. Gyps löst sich:

Bei	In Thln. Wasser	Differenz	Bei	In Thln. Wasser	Differenz	Bei	In Thln. Wasser	Differenz
0°	415		35°	359	2	70°	387	6
5	412	3	40	369	10	75	395	8
10	407	5	45	372	3	80	404	9
15	398	9	50	374	2	85	415	11
20	371	27	55	375	1	90	427	12
25	365	6	60	377	2	95	440	13
30	361	4	65	381	4	100	455	15

Ausserdem theilt Vf. noch Versuche über die Löslichkeit des Gypses in Lösungen von Salmiak, Kochsalz, Chlorkalium, Chlormagnesium, salpeters. Ammonium, salpeters. Natrium, salpeters. Kalium, schwefels. Ammonium, schwefels. Natrium, schwefelsaurem Kalium, schwefels. Magnesium mit u. beschreibt schliesslich die Einwirkung von Kaliumsulphat auf eine gesättigte Gyps-Chlorkaliumlösung, wobei sich ein Salz von der Formel $CaSO_4.K_2SO_4.2KCl.H_2O$ bildet. Die Resultate dieser Löslichkeitsbestimmungen ergeben, dass die Chlorüre und Nitrate der Alkalien und Chlormagnesium die Löslichkeit des Gypses erhöhen. und zwar eine gesättigte Lösung mehr als eine verdünnte, die Nitrate mehr als die Chlorüre,

Gesättigte Lösungen	Chlorkalium	1 Grm. Gyps	löslich in	162 C.-C.	bei	8,0° C.
	Chlornatrium	1 „	„	147	„	8,5° C.
	Chlorammonium	1 „	„	93	„	12,5° C.

Chlorammonium löst also mehr.

Gesättigte Lösungen	Kaliumnitrat	1 Grm. Gyps	löslich in	94 C.-C.	bei	13,5° C.
	Natriumnitrat	1 „	„	92	„	8,5° C.
	Ammoniumnitrat	1 „	„	320	„	8,5° C.
$^1/_{4,5}$ ges. Lösg.	Ammoniumnitrat	1 „	„	54	„	13,5° C.

Es ist bemerkenswerth, dass eine $^1/_{4,5}$ gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat mehr löst als eine gesättigte und die Wirkung einer $^1/_{12,5}$ gesättigten Lösung dazwischen steht, indem bei den anderen Nitraten und Chlorüren die Löslichkeit mit dem Salzgehalte zunimmt.

Die Sulphate von K, Na, H_4N, Mg haben einen anderen Einfluss auf die Löslichkeit von Gyps als die Chlorüre und Nitrate.

Gesätt. Lösung:
- K_2SO_4 (bei 13,5°) löst nur wenig Gyps, viel weniger als Wasser. 1 Grm. Gyps in etwa 2000 C.-C. Flüssigkeit.
- $MgSO_4$ löst keinen Gyps bei 14,5°.
- Na_2SO_4 löst bei 10° ebenso viel als Wasser und hat deshalb keinen Einfluss.
- $(H_4N)_2SO_4$ (bei 9°) löst nur wenig mehr als Wasser und hat nur geringen Einfluss auf die Löslichkeit; eine $^1/_{10}$ gesättigte Lösung ist in dieser Hinsicht noch weniger verschieden von Wasser. (Ber. Chem. Ges. **10**. 330.)

L. F. Nilson, Ueber *Platonitrite.* Nachdem Lang schon früher die Platonitrite von Kalium, Natrium, Ammonium, Barium, Silber und Quecksilber beschrieben, giebt Vf. jetzt eine Beschreibung der gleichen Verbindungen fast sämmtlicher übrigen Metalle. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 242.)

E. Duvillier, Methode zur *Darstellung des Platins aus den Chloroplatinaten.* Die Platinsalze werden bekanntlich durch wässerige alkalische Lösungen alkalischer Formiate bei Siedetemperatur reducirt. Für Kaliumplatinchlorid empfiehlt sich folgendes Verhältniss: 100 Grm. des Salzes mit 50 Grm. trocknem ameisens. Natrium, 50 C.-C. Natronlauge von 30° B. und 1 Lit. Wasser. Man bringt die Lösung des ameisens. Natrons, mit der Natronlauge versetzt, zum Sieden und trägt das Platinsalz in kleinen Mengen ein. Sogleich entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch die Entwickelung von Kohlensäure. Nachdem in dieser Weise alles zu reducirende Salz verbraucht ist, erhält man noch $^1/_4$ Stunde lang im Sieden. Das pulverige Platin setzt sich leicht ab; man decantirt die Flüssigkeit, wäscht

den Bodensatz mehrmals mit siedendem, durch Salzsäure angesäuertem Wasser und kann das Metall dann sogleich wieder in Platinchlorid umwandeln. (C. r. **84**. 444.)

M. P. Muir, Ueber die *Einwirkung von Wasser und verdünnten Salzlösungen auf Blei.* 3. Thl. (Chem. N. **35**. 110.)

G. F. Rodwell, Ueber die *Wirkung der Wärme auf Chlor-, Brom- und Jodsilber.* Diese Arbeit bezieht sich vorzugsweise auf die Volumänderungen, welche die genannten Körper in der Wärme erleiden. Daneben giebt sie noch Einzelnes über den Schmelzpunkt, die Farbe und Biegsamkeit derselben bei verschiedenen Temperaturen. (Proc. Roy. Soc. **25**. 280. 292; Beibl. zu Pogg. Ann. **1**. 184. 187.)

4. Organische Chemie.

R. Anschütz, Ueber eine *neue Bildungsweise von Säureanhydriden.* Die Anhydride einbasiger Säuren werden bekanntlich leicht nach der Methode von Gerhardt durch Einwirkung eines Säurechlorids auf ein Salz der Säure oder durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Salze erhalten. Die Anhydride zweibasischer Säuren entstehen schon meist beim Erhitzen der Säure für sich (Bernsteinsäure, Phtalsäure) oder unter Anwendung wasserentziehender Mittel wie Phosphorsäurenanhydrid oder Phosphorchlorid. Letztere Anhydride auf einfache und glatte Weise zu erhalten schien dem Vf. vor Allem das Acetylchlorid ein sehr geeignetes Reagens zu sein, und in der That ist es ihm gelungen, sowohl die Bernsteinsäure als auch die Phtalsäure und Diphensäure in die entsprechenden Anhydride umzuwandeln. (Ber. Chem. Ges. **10**. 325.)

Cannizzaro und **Valenti**, Ueber *Santonsäurederivate.* Wird eine Lösung von Santonsäure in Phosphorchlorür einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt, der Ueberschuss von PCl_3 abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gewaschen, so erhält man ein aus der ätherischen Lösung krystallisirendes bei 160—161° schmelzendes Chlorür der Santonsäure $= C_{15}H_{19}O_3Cl$, welches mit Wasser wieder Santonsäure und mit Alkohol Aethylsantonat liefert. Valenti erhielt dieselbe Verbindung bei Einwirkung von Acetylchlorür auf Santonsäure. Das so dargestellte Chlorür schmilzt bei 170—171° und die Vff. halten es nicht für unwahrscheinlich, dass die mittels Phosphorchlorür dargestellte Verbindung noch eine den Schmelzpunkt erniedrigende Verunreinigung enthalte. Bromür und Jodür der Santonsäure werden nach Cannizzaro und Carmelutto als krystallisirte Verbindungen erhalten, wenn man das Bromür oder das Jodür des Phosphors auf in Chloroform gelöste Santonsäure einwirken lässt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 295.)

O. Hesse, Beitrag zur Kenntniss der *Chinarinden.* 1. Ueber *Cusconin* (vgl. 1876, 567); 2. *Aricin.* Vf. hat letzteres Alkaloid von Neuem dargestellt, seine Reactionen eingehender studirt und verschiedene Salze desselben untersucht. Dadurch ist das Wesen dieses viel bezweifelten Alkaloids genauer erkannt worden und die frühere Mittheilung über diesen Gegenstand (1876, 438) ist dahin zu ergänzen resp. zu berichtigen, dass Bouchardat und Winckler Cinchonidin, Leverkühn und D. Howard Cusconin mit Aricin verwechselten. Leverkühn entging das Aricin, weil derselbe die Mutterlauge seines Cusconinsulphats vernachlässigte. Das Aricin verwandelt sich nicht in Chinin; wenn es mit 2 Mol. SO_3 auf 130° erhitzt wird, so bildet sich daraus nicht einmal Chinicin, sondern jene amorphe Substanz, welche wir unter ähnlichen Verhältnissen aus dem Cusconin entstehen sehen. Wenn daher Delondre versichert, dass er bei der Extraction der aricinhaltigen Chinarinde von Bouchardat nicht Aricin, sondern Chinin erhalten habe, so beweist dieses Resultat, dass dieser Chemiker wie vordem Bouchardat nicht mit einer Rinde arbeitete, welche Aricin enthielt. Auch Winckler hat, wie Vf. glaubt, nie das Aricin gesehen. Wenn dieser Chemiker vorgiebt, er habe mit der echten Cuscorinde von Pelletier und Coriol gearbeitet, so mag es wohl sein, dass derselbe von Pelletier eine Cuscorinde erhalten hat; allein die aricinhaltige war es eben nicht. Offenbar verwechselte später Pelletier beide Rinden mit einander. Denn nur so erklärt es sich, dass Wiggers eine aricinfreie Cuscorinde für identisch mit der fraglichen Chinarinde von Pelletier und Coriol halten kann.

Was endlich das *käufliche Aricinsulphat* betrifft, so hat Vf. schon nachgewiesen, dass bislang unter diesem Namen im Handel nur ein unreines Cinchonidinsalz verstanden wurde. Man ist jetzt in der Lage, dieses Aricinsulphat auf einen Gehalt von Aricin leicht prüfen zu können. Zu dem Zwecke hat man nur nöthig, das fragliche Präparat mit einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure in Wasser bei gelinder Wärme zu behandeln, wobei sogleich ein krystallinischer, später aus Rhomboëdern bestehender Niederschlag entsteht, wenn Aricin zugegen ist. Dieser Niederschlag verschwindet nicht beim Kochen, da sich das saure oxalsaure Aricin nur höchst unbedeutend löst. (Ann. Chem. **185**. 296.)

O. Hesse, Zur Geschichte der *Conchinine.* (Ann. Chem. **185**. 323)

O. Hesse, Ueber den *Milchsaft der Fruchtkapseln von Papaver Rhoeas.* Selmi hat in einer vor Kurzem citirten Abhandlung (1876, 249) angegeben, dass in den Fruchtkapseln des unreifen Mohns ein dem Morphin ähnliches Alkaloid enthalten sei. Vf. hat deshalb Versuche nach dieser Richtung hin ausgeführt, aber weder Morphin noch ein ähnliches Al-

kaloid, sondern nur Rhöadin und Spuren anderer zum Theil krystallisirbarer Alkaloide, auf welche letzteren er später zurückkommen wird, gefunden. Da das Rhöadin ferner der Hauptbestandtheil der Alkaloide der bezeichneten Fruchtkapseln ist, so musste dasselbe auch in der neuen Substanz enthalten sein, welche Selmi aus diesem Papaver darzustellen vermochte. Das Rhöadin färbt sich nicht mit Eisenchlorid, kommt aber mit Morphin etwa darin überein, dass es fast unlöslich in Aether ist. (Ann. Chem. **185**. 329.)

E. Schunck und **H. Roemer**, Ueber *Purpuroxanthincarbonsäure*, eine neue, das natürliche Purpurin begleitende Substanz. Dieselbe wird aus dem Purpurin abgeschieden, indem man es mit Alaunlösung kocht, durch Salzsäure fällt und den Niederschlag mit Alkohol auszieht. Die Säure kann auch aus den alkoholischen Mutterlaugen erhalten werden, welche bei der Krystallisation des käuflichen Purpurins zurückbleiben; man verdampft dieselben, kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt und setzt Salzsäure hinzu, wodurch die unreine Purpuroxanthinsäure als orangegelber Niederschlag sich abscheidet. Sie wird durch Kochen mit Barytwasser, wodurch die Unreinigkeiten gelöst werden und ein lösliches Barytsalz der Säure gebildet wird, gereinigt. Die Purpuroxanthincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ oder $C_{14}H_7O_4.COOH$ krystallisirt in gelben Nadeln, welche in Alkohol und Essigsäure leicht löslich sind und von siedendem Wasser viel leichter gelöst werden als die meisten anderen Farbstoffe. Sie schmilzt bei 231° und zersetzt sich bei 232—233° unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid und Hinterlassung von Purpuroxanthin $C_{14}H_8O_4$. Sie färbt Thonerde- und Eisenbeize orange resp. braun, doch ist die Färbung sehr veränderlich. Die Vff. wollen versuchen, die Purpuroxanthincarbonsäure synthetisch darzustellen zunächst ausgehend von einem Dioxyanthrachinon. Vielleicht liefert das Alizarin eine ähnliche oder identische Dicarbonsäure. Der Name ist nur gewählt, um daran zu erinnern, dass der Körper beim Erhitzen in Kohlensäure u. Purpuroxanthin zerfällt. (Chem. N. **35**. 82.; Ber. Chem. Ges. **10**. 172.)

S. Kern, Vorläufige Mittheilung über die *Einwirkung von Magnesium auf einige organische Körper*. Magnesium wirkt auf mehrere organische Körper ähnlich wie das Kupferzinkpaar bei den Versuchen von Gladstone und Tribe. Aethylenjodid, $C_2H_4J_2$, und Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$, mit wenig Aethylalkohol und etwas Magnesium erhitzt entwickeln leicht reines Aethylengas C_2H_4. Wenn man statt des Aethylalkohols Wasser anwendet, so ist der Erfolg derselbe. Die Reaction kann mit Vortheil zur Darstellung von Aethylen benutzt werden. Pulverförmiges Magnesium wirkt auf die meisten organischen Körper mit grosser Heftigkeit ein. Mit Chloroform und Wasser entwickelt es Methan nach der Gleichung: $2CHCl_3 + 3H_2O + 6Mg = 2CH_4 + 3MgO + 3MgCl_2$. Ebenso wirkt es auch auf Jodoform und Bromoform ein. Mit einer alkoholischen Lösung von $C_2H_2Br_4$ giebt Magnesium Acetylendibromid nach der Gleichung: $C_2H_2Br_4 + 2Mg = C_2H_2Br_2 + MgBr$. Man darf die Lösung nicht erhitzen, da sonst anstatt des Acetylendibromids Acetylen erhalten wird: $C_2H_2Br_4 + 2Mg = C_2H_2 + 2MgBr_2$. Propylenbromid, $C_3H_6Br_2$, giebt mit Wasser und Magnesium reines Propylen: $C_3H_6Br_2 + Mg = C_3H_6 + MgBr_2$. Auf Aethylbromid, C_2H_5Br, wirkt Magnesium derart ein, dass unter Zusatz von Wasser und Alkohol die Verbindung C_2H_5MgBr entsteht, welche in $MgBr$ und $(C_2H_5)_2Mg$ übergeht. Wenn nur Wasser zugegen ist, so giebt das Brommagnesiumäthyl (C_2H_5MgBr): Magnesiumbromoxydhydrat und Aethan. Mit Alkohol dagegen, ohne Wasser, entsteht aus C_2H_5MgBr die Verbindung C_2H_5OMgBr und dasselbe gasförmige Product, nämlich Aethan. Jodäthyl verhält sich in ähnlicher Weise. Alle diese Reactionen verlangen eine Temperatur, die nicht über 30 u. 40° geht und in einigen Fällen noch niedriger ist. Das pulverförmige Magnesium kann mit besserem Erfolg als alle übrigen Reagentien zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus zahlreichen Verbindungen benutzt werden. — Magnesiumäthyl, $(C_2H_5)_2Mg$, wird leicht durch Einwirkung von Magnesiumpulver auf Aethyljodid erhalten; durch vorsichtige Oxydation entsteht hieraus Magnesiumäthylat. $(C_2H_5)_2MgO$. (Chem. N. **35**. 117.)

Ad. Lieben und **G. Janecek**, Ueber *normalen Hexylalkohol und normale Oenanthylsäure*. Diese Arbeit schliesst sich an die früheren Arbeiten von Lieben und Rossi an, die zur Entdeckung des normalen Butyl- und Amylalkohols, der normalen Valerian- und Capronsäure geführt haben. Ausgangspunkt für die Darstellung des Hexylalkohols war die Gährungscapronsäure, deren Identität mit synthetischer normaler Capronsäure schon früher von Lieben nachgewiesen worden ist. Aus Gährungscapronsäure wurde Capronaldehyd und zugleich als Nebenproduct Capron erhalten, das einer näheren Untersuchung unterzogen wurde. Der Aldehyd wurde in Hexylalkohol, weiter in Hexylbromür und Jodür, endlich in Oenanthylsäure übergeführt. Die freie Säure, sowie ihr Aether, ihr Calcium- und Bariumsalz wurden dargestellt und sind in der Abhandlung beschrieben. Es ergiebt sich aus dieser Untersuchung, dass der normale Hexylalkohol mit dem von Franchimont und Zincke aus Heracleumöl gewonnenen Hexylalkohol, ferner, dass die normale Oenanthylsäure mit der von Franchimont indirect aus Heracleumöl gewonnenen sogenannten Heptylsäure, ferner auch mit der aus Oenanthol durch Oxydation entstehenden Oenanthylsäure identisch ist. (Wien. Anz. 1877. 40.)

C. Böttinger, Ueber die *Einwirkung von Ammoniak und Ammidoderivaten auf Brenztraubensäure*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 362.)

Ad. Baeyer, Ueber das *Furfurol.* Furfurol mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid erhitzt gab eine Säure von der Formel: $C_7H_6O_3$ oder $C_4H_3O.CH{=}CH.COOH$. Bezeichnet man die Gruppe C_4H_3O mit dem Namen *Furfur*, so ist die neue Substanz *Furfurakrylsäure* und ihre Entstehung folgende:

$$C_4H_3O.CHO + CH_2.COOH = C_4H_3O.CH{=}CH.COOH + H_2O.$$

Diese der Salicylsäure isomere Säure riecht zimmtartig, schmilzt bei 135° und ist leicht ohne Zersetzung auch schon mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (ca. 500 Thle.), in heissem leichter und krystallisirt beim Erkalten der Lösung sofort. Die Furfurakrylsäure wird durch conc. Salzsäure mit grüner Farbe gelöst, welche ziemlich beständig ist. Auch conc. Schwefelsäure giebt damit ein grünes Condensationsproduct. Mit Natriumhmalgam in wässeriger Lösung behandelt giebt sie *Furfurpropionsäure*, $C_4H_3O.CH_2.CH_2.COOH$, welche in Wasser weit leichter löslich ist, bei 50—51° schmilzt und den Geruch der Furfurakrylsäure in verstärktem Maasse besitzt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 355.)

U. Gayon, Ueber die *Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in inactive Glykose* im Rohr-Rohzucker. (C. r. **84.** 606.)

Arn. Behr, Ueber das *Vorkommen von Aconitsäure im Zuckerrohrsaft und Colonialsucker.* Vf. hat in der That aus den genannten Materialien Aconitsäure dargestellt und die Identität derselben mit der aus Aconitum napellus dargethan. Er macht bei dieser Gelegenheit eine berichtigende Mittheilung über den Schmelzpunkt, welcher sich in den Lehrbüchern auf 140° angegeben findet. Die Versuche haben indess ergeben, dass der Schmelzpunkt der gereinigten Säure bei 187—188° liegt. Ferner wurde dargethan, dass die Aconitsäure ein wirkliches Product der Zuckerpflanze und normal im Safte enthalten ist. Wie die Citronensäure ein normaler Begleiter des Zuckers in der Zuckerrübe ist, so die Aconitsäure im Zuckerrohr. Beide Säuren, nur durch ein H_2O von einander unterschieden, enthalten im Molecül 6 At. Kohlenstoff wie die Componenten des Rohrzuckers. Ihr Auftreten wird also wahrscheinlich in einem nahen Zusammenhange mit dem des Zuckers stehen. Die folgenden Formeln zeigen die nahen Beziehungen dieser Stoffe: $C_6H_6O_6$ Aconitsäure, $C_6H_8O_7$ Citronensäure, $C_{16}H_{12}O_6$ Zucker. (Ber. Chem. Ges. **10.** 351.)

Schmid, *Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzol* bei höherer Temperatur. Die Reaction besteht nur in einer Chlorirung, so dass Monochlorbenzol, Salzsäure und freier Schwefel entstehen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 403.)

Wahl, Ueber *Bildung von Perbrombenzol aus Hexan.* Dieser Bildung geht die des wohlkrystallisirenden Bromkohlenstoffs, C_6Br_6, voraus, welcher beim Erhitzen in Perbrombenzol und freies Brom zerfällt. Hierbei entsteht der Benzolkern offenbar etappenweise. (Ber. Chem. Ges. **10.** 402.)

Ruoff, Darstellung von *Perbrombenzol aus Bromanil.* Die Gewinnung des Perbrombenzols aus Benzol macht Schwierigkeiten; relativ leicht entsteht es aus dem bequem zugänglichen Bromanil beim Erhitzen mit 5fach-Bromphosphor. (Ber. Chem. Ges. **10.** 403.)

H. Limpricht und **Bahlmann,** Ueber *Orthosulphobenzolsäure* und deren Derivate. (Ber. Chem. Ges. **10.** 317.)

H. Limpricht, *Ersetzung von* Br *und* SO_3H *durch* H *in den Sulphobenzolsäuren.* Vf. hat sich schon seit längerer Zeit bemüht, Reactionen aufzufinden, welche gestatten, die höher substituirten Sulphobenzolsäuren wieder zu einfacheren abzubauen, d. h. an Stelle von Br und SO_3H in den Benzolkern wieder H einzuführen. Für Br ist bekannt, dass es sich in vielen Fällen durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor durch H substituiren lässt, aber es werden dadurch sogleich sämmtliche Atome Brom herausgenommen, während eine successive Ersetzung für den beabsichtigten Zweck erspriesslicher wäre. Eine Reaction, welche für SO_3H dasselbe leistete, war noch unbekannt und doch würden ihre Resultate die Sulphobenzolsäuren gerade mit den bestgekannten Benzolverbindungen, den Brombenzolen, Bromnitrobenzolen und Bromamilinen in einfache Beziehung bringen. Ohne schon jetzt auf diese Untersuchung einzugehen, deutet Vf. nur kurz die Wege an, auf welchen das erstrebte Ziel erreicht worden ist.

Ersetzung von Br *durch* H. Die gebromten Amidosulphobenzolsäuren werden durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Amidosulphobenzolsäuren verwandelt. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass ein Atom Br nach dem anderen herausgenommen wird, die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure ist jedoch so energisch, dass es bei den schon untersuchten Verbindungen nicht gelungen ist, Producte der partiellen Reduction zu isoliren. Die Bromwasserstoffsäure steht an Reductionsfähigkeit der Jodwasserstoffsäure wenig nach, sie ist für die beabsichtigte Reaction auch nicht geeignet. Dagegen liefert concentrirte Chlorwasserstoffsäure gute Resultate. Es wurden z. B. erhalten durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen auf 140—160° mit dieser Säure und amorphem Phosphor aus: $C_6HBr_3.NH_2SO_3H$, die Säuren: $C_6H_2Br_2.NH_2.SO_3H$, $C_6H_3Br.NH_2.SO_3H$ und $C_6H_4.NH_2SO_3H$.

Ersetzung von SO_3H *durch* H. Bei den meisten substituirten Sulphobenzolsäuren tritt diese Reaction beim Erhitzen mit concentrirter Clorwasserstoffsäure ein. Die gebromten Sulphobenzolsäuren werden in Brombenzole, die gebromten Nitrosulphobenzolsäuren in Nitrobenzole u. die gebromten Amidosulphobenzolsäuren in gebromte Aniline übergeführt. Die

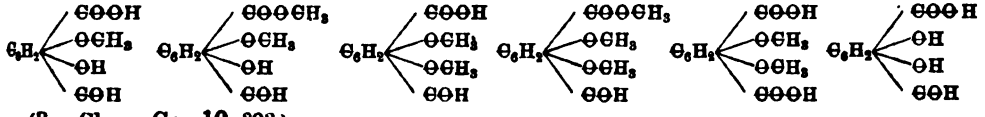
Leichtigkeit, mit welcher diese Metamorphose vor sich geht, ist bei den einzelnen Säuren sehr verschieden. Bei einigen ist nur kurzes Erhitzen auf 140—150° erforderlich, andere müssen 5–6 Std. auf 200° erhitzt werden und noch andere widerstehen der Zersetzung, wenn auch die Temperatur auf 250° gesteigert wird. Im Allgemeinen scheinen die am höchsten substituirten Sulphobenzolsäuren die zersetzbarsten zu sein. — Ganz einheitlich sind die entstehenden Verbindungen nicht; sie müssen durch Destillation und Krystallisation noch gereinigt werden. Dieses macht sich besonders bei Zersetzung der gebromten Nitrosulphobenzolsäuren bemerklich, worauf auch schon das Auftreten gelber Dämpfe in den erhitzten Röhren deutet. — Die Gruppe SO_3H wird auch bei der Behandlung der Sulphobenzolsäuren mit Salpetersäure durch NO_2 ersetzt. Einige derselben liefern nach dem Kochen mit Salpetersäure einen bedeutenden, in Wasser unlöslichen Rückstand, der zum Theil aus einem Nitrobrombenzol, in welchem NO_2 die früher von SO_3H besetzte Stelle einnimmt, zum Theil aus mehrfach nitrirten Brombenzolen besteht. (Ber. Chem. Ges. **10**. 315.)

L. Liebermann, Ueber *Metanitro-* und *Metamidobenzacetylsäure*. Vf. weist nach, dass diesen zwei neuen Körpern folgende Structur zugeschrieben werden muss:

$$C_6H_4CO.CH_2.COOH.NO_2 = \text{Metanitrobenzacetylsäure},$$
$$C_6H_4CO.CH_2.COOH.NH_2 = \text{Metamidobenzacetylsäure}.$$

Letztere ist eine isomere der Hippursäure, unterscheidet sich jedoch von der normalen nicht nur dadurch, dass sie ein 2fach substituirtes Benzol ist, sondern auch dadurch, dass die Substitution nicht in der Amidogruppe Statt findet. (Wien. Anz. 1877. 42.)

Ferd. Tiemann und **Benno Mendelsohn**, Ueber die Darstellung von *Isomeren der Hemipinsäure, Opiansäure und Quercimerinsäure*: Aldehydovanillinsäure (Isomethylnoropiansäure) I, deren Methyläther II, Isoopiansäure (Methylaldehydovanillinsäure) III, deren Methyläther IV, Isohemipinsäure V, Isonoropiansäure (Aldehydoprotokatechusäure) VI.



(Ber. Chem. Ges. **10**. 393.)

A. Michael und **S. Gabriel**, Ueber die *Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride*. Als wasserentziehendes Mittel benutzten die Vff. das wasserfreie Natriumacetat und liessen dasselbe auf ein Gemisch von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Essigsäureanhydrid einwirken. Daraus wurde ein Körper von der Formel $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH-COOH$ erhalten. Der Vorgang hierbei ist folgender:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>O + ^{H_2CH-CO}_{CH_3-CO}>O = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH - COOH + CH_3 - COOH.$$

Die Vff. nennen diese Säure *Phtalylessigsäure*. Sie bildet hellbraune, kleine, gekrümmte Krystalle, welche bei 243—246° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen, ist in Wasser vollkommen unlöslich und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Phtalsäureanhydrid; auch in kaltem Alkohol ist sie unlöslich; in mehrfachem Volum heissen Alkoholes löst sie sich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus; in kaltem Benzol ist sie vollkommen unlöslich, in heissem nur sehr unbedeutend, ziemlich leicht löslich in heisser Essigsäure. (Ber. Chem. Ges. **10**. 391.)

Kern, *Darstellung von Monomethylanilin*. Es ist eine allgemein angenommene Thatsache und als solche in jedem Lehrbuche der Chemie zu lesen, dass äquivalente Mengen Anilin und Jodmethyl jodwasserstoffs. Monomethylanilin geben. Vf. hat jedoch durch verschiedene Versuche dargethan, dass die Reaction keineswegs in dieser Weise verläuft, sondern dass sich die Substitution der Methylgruppe stets auf die beiden Amidwasserstoffatome des Anilins erstreckt und zwar so, dass das einmal angegriffene Anilinmoleül sofort in Dimethylanilin übergeführt wird:

$$3(C_6H_5.NH_2) + 2\,CH_3J = C_6H_5.N(CH_3)_2 + 2(C_6H_5.NH_2.HJ)$$

(Ber. Chem. Ges. **10**. 195.)

P. Hepp, Ueber *Monomethylanilin*. Die vorstehende Notiz veranlasst den Vf., auch seine Erfahrungen über diesen Gegenstand mitzutheilen. Er hat unter verschiedenen Umständen Jodmethyl auf Anilin einwirken lassen, aber ebenfalls nie Monomethylanilin erhalten. Die Darstellung dieses Körpers gelingt aber leicht, wenn man nicht vom Anilin, sondern vom Acetanilid ausgeht. Bunge hat gezeigt, dass Natrium auf Acetanilid einwirkt und damit Natriumacetanilid, $C_6H_5.N(C_2H_3O)Na$, giebt. Lässt man auf dieses letztere Jodmethyl einwirken, so bildet sich das Acetylderivat des Monomethylanilins und die Acetyl-

gruppe verhindert die weitere Methylirung. Durch Verseifung der Acetylverbindung erhält man dann die freie Base:

$$C_6H_5.N(C_2H_3O)Na + JCH_3 = NaJ + C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O)$$
$$C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O) + H_2O = C_6H_5.N(CH_3)H + C_2H_3O.OH.$$

Ausser der genannten Acetylverbindung wurde auch noch die Benzoylverbindung $C_6H_5,N(CH_3)(CO.C_6H_5)$ dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 327.)

Fr. Goppelsroeder, Ueber eine *Anilinschwarz-Küpe* und über die *Umwandlung des Anilinschwarz in eine rosa fluorescirende Substanz.* Die Base des elektrolytischen Anilinschwarz löst sich in rauchender Schwefelsäure. Die Lösung mit Wasser verdünnt giebt einen grünen Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen sich darin mit grüner Farbe auflöst. Diese Lösung färbt Wolle grün, wird mit Alkalien grau und durch Säuren wieder grün; sie wird durch Hydrosulphite entfärbt, ebenso durch Zink und Säure und wird durch einige Tropfen rauchender Salpetersäure wiederum grün. Sie entfärbt sich gleichfalls mit Natriumamalgam, wird durch Hypochlorite blauviolet, dann rothviolet und durch schwefelige Säure schliesslich wieder grün. Durch überschüssiges Hypochlorit wird sie gelbroth, beim Erhitzen gelb, durch Chlorwasser blauviolet, blau, violet und endlich weinroth. Mit Kupfersulphat giebt sie einen grünen Niederschlag, welcher im Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, als Filtrat eine fast farblose Flüssigkeit giebt, die an der Luft wieder grün und durch Chlorwasser violet wird. Die alkalische blauviolette Lösung des grünen Niederschlags wird durch Säuren wieder grün und trübt sich später durch Abscheidung eines grünen Niederschlags; sie wird mit Hypochloriten rothviolet, beim Erwärmen orangeroth und selbst gelb; durch Brom und Chlor rothviolet, entfärbt sich aber durch Ueberschüsse jener Substanzen. Diese blauviolette Lösung wird durch reducirende Substanzen entfärbt. Wenn man sie mit Traubenzucker behandelt, so geht sie in braungelb über, wird aber an der Luft von Neuem blau und durch Hypochlorite sowie durch Chlor blauviolett. Sie wird durch hydroschwefligs. Calcium reducirt, ebenso durch Zink und durch das von Prud'homme zur Reduction des Indigos empfohlene Gemenge von Glycerin, zinns. Natrium und Natron. Gewebe, die in diese entfärbte Lösung getaucht werden, färben sich an der Luft rasch violett, dann blauviolett und blau und werden durch Säuren grün. Durch weitergehende Oxydation geht das helle Blau in Grau über, das dunkle Blau in Schwarz. Man kann daher sehr verschiedene Nüançen vom hellsten Grau bis zum Schwarz herstellen. Imprägnirt man die Faser mit der Lösung des Chromogens, so verändert sich dieses an der Luft in einen Farbstoff, welcher auf der Faser fixirt bleibt und durch Behandlung mit einem Oxydationsmittel (z. B. Eisenchlorid) in Grau oder Schwarz übergeht, welches nicht grün wird. Man kann den Faserstoff abwechselnd ins Bad tauchen und der Luft aussetzen, dann höher oxydiren und endlich das gewünschte Schwarz erzeugen. Man kann diese Schwarzküpe mit der Indigküpe verbinden. Auch kann man mit der Schwarzküpe drucken, also dieselbe als Zeichentinte benutzen etc.

Zur Erklärung dieser Thatsachen und der Relationen zwischen dem Schwarz und seinen verschiedenen Derivaten war es nöthig, den Farbstoff zu analysiren und die Metamorphosen aller der genannten Körper zu studiren. Vf. ist damit beschäftigt. In der Erwartung noch weitergehender Resultate beschränkt er sich auf die Mittheilung folgender Hypothese. Die Elementaranalyse des elektrolytischen Anilinschwarz führte zu der Formel $C_{24}H_{20}N_4$. Die mitgetheilten Thatsachen scheinen anzuzeigen, dass die Constitution der Base durch die Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \\ | \\ C_6H_5N \end{array}$$

auszudrücken ist. Hiernach wäre sie eine Tetrazoverbindung. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure geht sie in die Mono- oder Disulphosäure über. Die Sulphosäuren geben farblose Wasserstoffderivate und alkalische Salze, welche sich im Wasser mit blauvioletter Farbe lösen und durch Hydrogenisationsmittel entfärbt werden. Die Wasserstoffverbindungen verlieren den Wasserstoff an der Luft und gehen in grün werdendes Schwarz über; dieses ändert sich durch Ueberoxydation in nicht grün werdendes Schwarz. Die hypothetischen Formeln, durch welche Vf. die bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen ausdrückt, sind folgende:

1.	2.	3.	4.
4 Mol. Anilin	2 Mol. Hydrazobenzol	2 Mol. Azobenzol	Hydrogenirtes Anilinschwarz
$C_6H_5NH_2$	C_6H_5NH	C_6H_5N	C_6H_5NH
	|	‖	|
$C_6H_5NH_2$	C_6H_5NH	C_6H_5N	C_6H_5N
			|
$C_6H_5NH_2$	C_6H_5NH	C_6H_5N	C_6H_5N
	|	‖	|
$C_6H_5NH_2$	C_6H_5NH	C_6H_5N	C_6H_5NH

5.	6.	7.
Emeraldin	2 Mol. grünwerdendes Schwarz	Ueberoxyd. nicht grünwerd. Schwarz
$\begin{array}{c} C_6H_5NH \\ \vert \\ C_6H_5N \\ \vert \\ C_6H_5N \\ \vert \\ C_6H_5N \end{array}$ — $\begin{array}{c} HNC_6H_5 \\ \vert \\ NC_6H_5 \\ \vert \\ NC_6H_5 \\ \vert \\ NC_6H_5 \end{array}$	$\left.\begin{array}{c} C_6H_5N \\ \vert \\ C_6H_5N \\ \vert \\ C_6H_5N \\ \vert \\ C_6H_5N \end{array}\right)$	$\left.\begin{array}{c} C_6H_5N \\ \vert \\ C_6H_4N \\ \vert \\ C_6H_5N \\ \vert \\ C_6H_4N \end{array}\right\rangle O(?)$

Vf. hat ferner die Base des elektrolyt. Anilinschwarz mit geschmolzenem zweifach schwefelsauren Kalium behandelt: hierbei entwickelt sich schwefelige Säure und Stickstoff. Die geschmolzene Masse enthielt weder Sulphit noch Hyposulphit, noch Sulphid. Sie ertheilt dem Wasser eine gelbliche Farbe. Der im Wasser unlösliche Rückstand wurde mit conc. Schwefels. behandelt und die Lösung in Wasser gegossen, wobei ein reichlicher schwarzer Niederschlag entstand. Die Lösung färbt sich rothviolet und wurde durch Zusatz von Ammoniak fluorescirend. Der Niederschlag gab an Alkohol einen rosarothen Farbstoff ab, welcher ebenfalls fluorescirte und dieselben Spectral- und chemischen Reactionen zeigte wie das Naphtalinrosa. Neben diesem Rosa entsteht auch eine kleine Menge eines violetten Farbstoffs. Vf. betrachtet diese Umwandlung des Anilinschwarz in einen rosa fluorescirenden Farbstoff als einen Act von Deshydrogenation. Er setzt die Versuche über die Einwirkung der Disulphate und gewisser Sulphate auf verschiedene organische Körper fort und glaubt, dass dieselben als oxydirende oder deshidrogenirende Mittel noch einen weitgehenden Gebrauch finden dürften. — Wenn man nach der Behandlung der Base des Schwarz mit Disulphat die Masse durch siedendes Wasser, dann durch mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol erschöpft, so färbt sich dieser blassviolet. Behandelt man hierauf den Niederschlag mit Kalilauge, so wird diese rosaviolet und der Rückstand giebt an Alkohol einen blauen Farbstoff ab. Diese Resultate wurden nicht nur mit elektrolytischem Anilinschwarz, sondern auch mit dem auf verschiedenen chemischen Wegen bereiteten Schwarz erhalten. (C. r. **84**. 447.)

W. Weith, Zur Kenntniss des *Carbotriphenyltriamins*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 358.)

J. de Montgolfier, Ueber das *Rotationsvermögen der Camphore*. (C. r. **84**. 445.)

R. Anschütz und **G. Schultz**, Ueber *Phenanthrenchinon*. Dasselbe geht durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in *Diphensäure* über, welche mit Acetylchlorid Diphensäureanhydrid und beim Erhitzen mit Natronkalk *Diphenyl* giebt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 323.)

Diehl, Ueber die *höheren Halogenabkömmlinge des Anthracens*. Vf. erhielt durch Einwirkung von Chlor und Bromjod unter Erwärmen $C_{14}H_4Cl_6$ und $C_{14}H_4Br_6$. Um 220° entstand mit Bromjod eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_8Br_7$. Sämmtliche Verbindungen sind sublimirbar, schwer löslich und krystallisiren in gelblichen Nadeln. Aus dem sechsfach halogenisirten Anthracen entstehen durch Oxydation die Anthrachinone $C_{14}H_4Cl_4O_2$ und $C_{14}H_4Br_4O_2$. Es wird beabsichtigt, auch das Anthrachinon und Alizarin einer durchgreifenden Halogenirung zu unterziehen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 403.)

R. v. Perger, Ueber *Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin*. Als Vf. Alizarin mit Ammoniak in grossem Ueberschusse erhitzte, fand er, dass die Ausbeute an Alizarinamid (s. Liebermann und Troschke 1875. 308) abnimmt, je länger die Einwirkung Statt findet, dafür aber mehr von dem Nebenproducte gewonnen wird, welches beim Filtriren des Röhreninhaltes als schwarzer, in Wasser fast unlöslicher Körper auf dem Filter bleibt und mit dem von L. und Tr. beschriebenen Alizarinimid identisch zu sein scheint. Vf. hat über diese und noch ein anderes Product der Reaction einige weitergehende Erfahrungeu gesammelt, welche er in der vorliegenden Notiz mittheilt, und behält sich genaueres Eingehen auf die Sache vor. (J. pr. Chem. [N. F.] **15**. 224.)

Wright, Ueber die *krystallisirbaren Alkaloide von Aconitum napellus*. (J. Chem. Soc. **31**. 1877. I. 143; C.-Bl. 1877. 39.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Kosmann, Ueber ein *in den Pflanzen enthaltenes lösliches Ferment* und über die *Wirkungen des metallischen Eisens auf organische Substanzen*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 251; C.-Bl. 1876. 132.)

Const. Makris, Studien über die *Eiweisskörper der Frauen- und Kuhmilch*. (Inaug.-Dissertat. Strassburg 1876.)

Ch. Richet, Untersuchungen über die *Acidität des menschlichen Magensaftes* und Beobachtungen über die *Magenverdauung*. Die Resultate dieser Untersuchung sind folgende. Die mittlere Acidität des reinen oder mit Nahrungsmitteln gemischten Magensaftes ist äqui-

valent mit 1,7 Grm. Salzsäure für 1000 Grm. des Saftes. Das Minimum betrug 0,5, das Maximum 3,2 Grm. Die Menge der Flüssigkeit, welche im Magen ist, übt keinen Einfluss auf die Acidität des Saftes aus; mag der Magen fast leer oder mit Nahrungsstoffen überladen sein, so bleibt doch die Acidität nahezu unveränderlich. Wein u. Alkohol vermehren die Säure, Rohrzucker vermindert sie. Wenn man in den Magen saure oder alkalische Flüssigkeiten bringt, so stellt sich der normale Säurerungszustand wieder her, so dass schon nach $^1/_4$ Stunde der Saft seine mittlere Acidität angenommen hat. Ausser der Verdauung ist der Saft saurer als während derselben; die Acidität nimmt gegen das Ende der Verdauung etwas zu. Das Gefühl des Hungers u. des Durstes rühren weder von der Leere noch von der Säure des Magens her. (C. r. **84.** 450.)

H. Senator, Ueber die *Ausscheidung des Kreatinins bei Diabetes mellitus und insipidus.* Alle bisher vorliegenden Angaben über den Gehalt des Zuckerharnes an Kreatinin stimmen darin überein, dass die Menge desselben vermindert sei. S. macht auf die bei der Bestimmung des Kreatinins begangenen Fehler aufmerksam, die vor Allem in dem langen Abdampfen sehr grosser Harnmengen bei alkalischer Reaction und dem dadurch bedingten Uebergange eines Theiles des Kreatins in Kreatinin liegen. Er empfiehlt deshalb schnelles Eindampfen bei saurer Reaction vor dem Fällen mit Kalkmilch etc. Zur Vergleichung mit den Normalzahlen (die gewöhnlich nach Neubauer aus 300 C.-C., also etwa $^1/_5$ der Tagesmenge gewonnen sind) soll stets der 5. Theil der Tagesmenge mit Hefe ausgegohren, Filtrat und Waschwasser bei saurer Reaction auf freiem Feuer auf 300 C.-C. verdampft und nun erst wie gewöhnlich weiter verfahren werden. So sind die Verhältnisse, soweit als möglich, denen des normalen Harnes gleich gemacht. In 19 nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen ergab sich die Kreatininmenge durchaus wechselnd. Das Verhältniss zum Harnstoffe schwankte wie 1:200 bis 1:32; charakteristisch ist für den Diabetes mellitus also weder eine Abnahme noch eine Zunahme des Kreatinins. — Ueber den Kreatingehalt bei Diabetes insipidus liegen bisher nur 3 Bestimmungen vor. Sie ergaben die Verhältnisszahlen 1:375, 1:52, 1:125—158. — Vf. hat in 5 Fällen im Ganzen 11 Bestimmungen ausgeführt (gleichfalls $^1/_5$ der Tagesquantität zuerst auf 300 C.-C. eingedampft). Danach beträgt die mittlere tägliche Ausscheidung 0,78 Grm.; die mittleren Verhältnisszahlen zu Harnstoff 1:65. Beide Werthe liegen durchaus in den normalen Grenzen. (Virch. Archiv **68.** 380; Med. C.-Bl. 1877. 189.)

E. Wolff, W. Funke, C. Kreuzhage und **O. Kellner,** *Pferdefütterungsversuche.* (Landw. Vers.-Stat. **20.** 125.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Marchese, *Silbererze in Sardinien.* (B.- und Hüttenm.-Ztg. **36.** 47.)

G. Spezia, Ueber *Zirkonkrystalle.* Das Färbende der rothen Zirkonkrystalle ist nach dem Vf. Eisenoxyd oder eine Verbindung desselben und das Entfärben der Zirkone in der Flamme beruht auf Reduction des Eisenoxydes. An feinen Platindrähten neben einander aufgehängte Zirkone können roth oder farblos erhalten werden, je nachdem sie beim Einführen in eine Alkoholflamme in den Mantel oder den Kern der Flamme zu hängen kommen. Im Platintiegel erhitzte Zirkone werden roth oder farblos, je nachdem man Sauerstoff oder Kohlenoxyd darauf leitet. Werden von einer Anzahl entfärbter Zirkone die einen in einem zugeschmolzenen Röhrchen, die anderen in einem offenen Röhrchen im Sauerstoffe in derselben Flamme erhitzt, so nehmen nur die letzteren wieder die rothe Farbe an, aber auch die ersteren röthen sich, sobald sie in den Sauerstoffstrom gebracht werden. Bei dickeren Krystallen kann die von aussen nach innen fortschreitende Entfärbung deutlich beobachtet werden; es werden dabei farblose Krystalle mit rothen Kernen erhalten. (Ber. Chem. Ges. **10.** 295.)

Th. Morawski und **Joh. Stingl,** *Chemische Untersuchung der Manganerze* der Bukowina. (J. prakt Chem. [N. F. **15.** 228.)

F. Pisani, Chemische Untersuchung des *Turnerits.* (C. r. **84.** 462.)

A. Rothpletz, Ueber *devonische Porphyroide* in Sachsen. (Sitzungsber. d. naturf. Ges. zu Leipzig 1876. 63.)

A. Damour, Ueber das *Meteoreisen*, welches bei Santa-Catarina (Brasilien) gefunden wurde. Dasselbe wurde schon von Guignet und Osorio (S. 8) analysirt, welche 64 p. c. Eisen und 36 p. c. Nickel darin fanden. Die Analyse des Vf's. ergab 63,69 Eisen, 33,97 Nickel, 1,48 Kobalt, 0,16 Schwefel, 0,05 Phosphor, 0,20 Kohlenstoff und 0,01 Silicium. Von Interesse ist, dass dieses Eisen absoluten Widerstand gegen die Oxydation leistet, indem es sowohl in feuchter Luft als auch in Berührung mit Wasser unverändert bleibt. (C. r. **84.** 478)

Daubrée macht über dieses *Meteoreisen* ebenfalls einige Mittheilungen. (C. r. **84.** 482.)

C. Rammelsberg, Ueber die *Zusammensetzung des Nephelins.* (Berl. Monatsber. 1876. 695.)

G. Roster, Ueber *Mineralien von Elba.* Als neues Mineral wird beschrieben der *Pi-*

krallaminit, ein Aluminiummagnesiumsulphat von der Zusammensetzung $Al_2S_3O_{12}, 2MgSO_4 + 28H_2O$, welches zwischen den bereits bekannten Verbindungen mit 1 und 3 Mol. $MgSO_4$ in der Mitte steht. Das Mineral ist anscheinend monoklin krystallisirt, stalaktitisch oder faserig, von röthlich weisser Farbe, mit saurer Reaction in Wasser löslich und enthält geringe Mengen von Kali und Kobaltoxydul. Im polarisirten Lichte verhält sich das Salz wie eine unvermischte Substanz. (Ber. Chem. Ges. **10**. 293.)

W. K., Das *Kohlenfeld* des südlichen Yorkshire. (B.- u. H.-Ztg. **36**. 53.)

L. Smith, Ueber drei neuere *Meteorsteinfälle* in Indiana, Missouri und Kentucky am 21. Dec. 1876, 3. und 23. Jan. 1877. (C. r. **84**. 398.)

7. Analytische Chemie.

Ferd. Jean und **H. Pellet**, *Maassanalytische Bestimmung der alkalischen und erdalkalischen Sulphate.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 203.

F. Sattler, Zur *Analyse des Eisens.* Bemerkungen zu der Mittheilung von Uelsmann über diesen Gegenstand. 1876. 568. (Pol. J. **223**. 431.)

H. Uelsmann, Gegenbemerkung zu vorstehender Notiz. (Pol. J. **223**. 431.)

Ferd. Jean und **H. Pellet**, *Maassanalytische Bestimmung des Chroms.* Hat man ein chromsaures Alkalisalz, so fällt man dasselbe mit Barytwasser, scheidet den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure ab, erhitzt, filtrirt und bestimmt das Filtrat, welches nur noch kohlens. Alkali enthält, woraus man die Chromsäure berechnet Die Vff. beschreiben dann die praktische Ausführung des Verfahrens, sowie die dazu nöthigen Vorsichtsmaassregeln genauer. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 200.)

W. G. Smith, Ueber *neue Reagentien auf Gallenfarbstoffe.* Vf. lenkt die Aufmerksamkeit auf die schon wiederholt von Anderen zur Reaction auf Gallenfarbstoff im Harn empfohlene Jodtinctur, welche vor der Salpetersäure den Vorzug hat, dass sie nicht so leicht zu Verwechselungen mit Indican Veranlassung giebt u. die Reaction nicht so schnell abläuft. Man lässt auf den im Reagensglase befindlichen Urin einige Tropfen Jodtinctur vorsichtig auffliessen, der Harn färbt sich an der Berührungszone schön grün. Die Färbung hält sich längere Zeit, bis 24 Stnd. Stark saturirte Harne von Pneumonikern etc. geben keine Reaction. Vf. versuchte noch einige andere oxydirende Agentien u. empfiehlt ausser der Jodtinctur noch Wasserstoffsuperoxyd, Eisenchlorid und eine essigsaure oder phosphorsaure Lösung von Bleisuperoxyd. In allen Fällen färbt sich der Harn grün. (Dubl. J. of med. sc. 1876. 449; Med. C.-Bl. **15**. 269.)

Ferd. Jean und **H. Pellet**, *Maassanalytische Bestimmung der Oxalsäure.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 204.)

E. Schulze, Einige Bemerkungen über die *Sachsse-Kormann'sche Methode zur Bestimmung des in Amid-Form vorhandenen Stickstoffes.* (Landw. Vers.-St. **20**. 117.)

Orsat, Die *Gasanalyse in ihrer Anwendung auf die Industrie.* Beschreibung eines für diesen Zweck eingerichteten Apparates; mit Abbildung. (Oest. Ztschr. **25**. 113.)

H. W. Vogel, Spectralanalytische Notizen: *Absorptionsspektrum des Granats und des Rubins.* — Zur *Purpurinmagnesiareaction.* — *Erkennung von Thonerde neben Eisensalzen.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 373.)

A. Christomanos, Zur *Constitution der Chromeisensteine.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 343.)

O. Hehner, Die *Analyse des Butterfettes*, mit besonderer Rücksicht auf Entdeckung u. Bestimmung von fremden Fetten. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 145.)

8. Technische Chemie.

Boussingault, Ueber die *geringe Oxydirbarkeit des nickelhaltigen Eisens.* Die Beobachtung von Damour über das nickelreiche Meteoreisen von Santa-Catarina veranlasst den Vf., daran zu erinnern, dass Berzelius schon über die geringe Oxydationsfähigkeit des Meteoreisens sich geäussert hat. Hiernach liegt es nahe, dieses Verhalten dem Nickelgehalte zuzuschreiben und hierdurch wiederum wäre ein Mittel gegeben, den Stahl vor dem Rosten zu schützen. Vf. führte zu diesem Zwecke zahlreiche Versuche im Grossen aus und stellte Stahl-Nickellegirungen mit 5, 10 und 15 p. c. Nickel dar. Diese nahmen nach dem Schmieden und Ziehen eine hohe Politur und eine wohlgefällige Farbe an, aber als Vf. dieselben unter Wasser brachte, zeigte sich, dass sie sich dennoch oxydirten. Übrigens hätte sich Vf. diese Versuche ersparen können, denn Faraday und Stodart haben bereits gefunden, dass Legirungen von Stahl und Nickel ein grösseres Oxydationsvermögen besitzen. Indess ist ausser Zweifel, dass das Meteoreisen von Santa-Catarina der Oxydation absolut widersteht, was offenbar von seiner Zusammensetzung herrührt. In der That erhielt Vf., als er 62 p. c. Stahl mit 38 p. c. Nickel zusammenschmolz, eine Legirung, deren polirte Oberfläche weder unter Wasser noch an der Luft rostete; auch die Feilspäne derselben blieben unter Wasser blank. (C. r. **84**. 481.)

C. Neubauer, Ueber das *Concentriren der Weinmoste durch Kälte.* (Landw. V.-Stat. **20**. 105.)

Cl. Winkler, Zur *Darstellung der rauchenden Schwefelsäure.* Gegen die vom Vf. vorgeschlagene Methode (1875, 755) sind in „Les Mondes" [2] **41.** No. 3 mehrere Bedenken erhoben worden, welche Vf. widerlegt. (Pol. J. **223.** 409.)

H. Wedding, Ueber die *Herstellung des schmiedbaren Gusses* in Nordamerika. (Oest. Ztschr. **25.** 93.)

F. Fischer, Ueber die *Fabrication des Aluminiums.* Historische Zusammenstellung. (Pol. J. **223.** 323.)

M. Georgi, Beiträge zum gegenwärtigen Stande der *oberschlesischen Zinkhüttenindustrie.* (B.- u. Hüttenw. Ztg. **36.** 71.)

Ch. Mosler, Die *Bleiindustrie* der Vereinigten Staaten von Nordamerika. (Oest. Zeitschr. **25.** 84.)

R. Böttger, *Versilbern von Glas.* Man bringt feinst zertheiltes weinsaures Silberoxyd, das sich in destillirtem Wasser in Suspension befindet, in eine Schale und giesst vorsichtig eine höchst verdünnte Ammoniaklösung zu, bis beinahe alles weinsteinsaure Silberoxyd von dem Ammoniak aufgelöst ist; eine kleine Menge des Silberoxydes muss noch ungelöst bleiben und es darf sich durchaus kein Ammoniakgeruch in der Flüssigkeit bemerkbar machen. In diese Flüssigkeit wird der zu versilbernde, vorher gut gereinigte Glasgegenstand gebracht, worauf derselbe bereits nach 10 Minuten mit einer spiegelglänzenden Silberschicht gleichmässig überzogen ist. Will man auf diese Weise Spiegel herstellen, wozu die betreffende Glasplatte nur auf einer Seite belegt werden darf, so hängt man die von einem passenden Rahmen gehaltene Glasplatte derart über der Flüssigkeit auf, dass eben nur die untere Seite von dem Silberbade bespült wird. Um die Silberschicht zu verstärken, ist es nur nöthig, das Verfahren mehrmals zu wiederholen. Das weinsaure Silberoxyd gewinnt man in der Weise, dass man 17 Grm. Höllenstein, in einer beliebigen Menge Wasser gelöst, mit 28 Grm. ebenfalls mit beliebiger Menge Wassers gelösten Seignettesalzes (weinsaures Kalinatron) zusammengiesst, worauf sich sofort das weinsaure Silberoxyd als weisses Pulver abscheidet. Letzteres süsst man auf dem Filter dreimal mit destillirtem Wasser aus. Das weinsaure Silberoxyd wird mit destillirtem Wasser in lichtgeschützten Flaschen aufbewahrt. (D. Ind.-Ztg. 1876. 146.)

W. Riehn, Die *Reinigung der Abgangswässer aus Zuckerfabriken.* (Pol. J. **223.** 402.)

C. Stöckmann, Ueber die *Brennbarkeit der Hohofengase.* Die Mittheilung von Belani über denselben Gegenstand (1876, 729) veranlasst den Vf. für die Erklärung der Nichtbrennbarkeit derselben in Folge beigemengten Staubes die Priorität in Anspruch zu nehmen. Bereits im J. 1875 habe er in einer besonderen Schrift (Die Gase des Hohofens und der Siemens-Generatoren) auf Grund einiger Gasanalysen und aus dem Verhalten der Gase in den Winderhitzungsapparaten die Erklärung abgegeben, dass der Grund der Nichtbrennbarkeit der Hohofengase in den meisten Fällen der beigemengte Gichtstaub sei, derselbe wirkt verdünnend und Wärme absorbirend. Da nun die Menge des Gichtstaubes mit der Basicität und der Temperatur der Schlacke zunimmt, so wird das Gas derjenigen Oefen, die mit einer basischen und heissen Schlacke gehen, also namentlich bei einem Betriebe auf Bessemer- und Giesserei-Roheisen, am schlechtesten brennen. Vf. hat in dem angeführten Schriftchen auch eine Methode zur Bestimmung dieser Staubmenge angegeben. Ausserdem giebt es noch eine Anzahl verwandter Klänge und übereinstimmender Punkte zwischen den Arbeiten Belani's und des Vf's., für die letzterer ebenfalls die Priorität beanspruchen muss; er hält es indess für überflüssig, die Sache ausführlicher zu besprechen, und begnügt sich mit dieser Andeutung, indem er die für diesen Gegenstand sich interessirenden Leser auf seine Schrift verweist. (Oest. Ztschr. **25.** 66.)

Belani bringt hierauf eine Erwiderung. (Oest. Ztschr. **25.** 110.)

Statistische *Mittheilungen über die Montanindustrie Russlands* im J. 1874. (B.- u. Hüttenm. Z. **36.** 62.)

Ueber die Anforderungen, welche an ein zu häuslichen Zwecken bestimmtes Wasser zu stellen sind

von

Ferd. Fischer.

(Schluss.)

Die Tabelle II. (siehe Seite 302) enthält die Ergebnisse der Analyse von 14 Wässern, welche nach Frankland (A. W. Hofmann, Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts, Braunschweig 1876.

60) als Typen dieser 7 Classen von Trinkwasser betrachtet werden können. Zur Vergleichung ist die Analyse des Meerbodens beigefügt. Es sind durchweg die reinsten ausgewählt.

Diesen auf die umfassendsten Versuche und Beobachtungen gegründeten Ausführungen wird man zustimmen können; nur erscheint es bedenklich, bei Quell- u. Tiefbrunnenwasser die Untersuchung auf eine frühere Verunreinigung als überflüssig zu bezeichnen. Das Wasser eines 50 Mtr. tiefen Brunnens in Hannover enthielt z. B. 137 bis 165 Mgrm. Salpetersäure in 1 Lit., Spuren von salpetriger Säure und es reducirte 11 Mgrm. $KMnO_4$, musste also, trotzdem es zur Classe der Tiefbrunnenwasser gehörte, als für den Genuss untauglich bezeichnet werden (F. Fischer, Trinkwasser S. 54). Wenn ein derartiges Vorkommen auch als Ausnahme zu bezeichnen ist, so wird doch dadurch die Nothwendigkeit der Untersuchung eines jeden Brunnenwassers dargethan.

Den an ein gutes Trinkwasser gestellten Anforderungen entspricht das Regenwasser, abgesehen von der Temperatur, nur dann, wenn es auf reinen Flächen gesammelt ist, in guten Cysternen aufbewahrt und nicht zu alt wird. Zur Herstellung künstlicher Getränke und zu sonstigem Hausgebrauche ist ein solches Wasser vorzüglich geeignet, wie Förster, Stöhr, Küchenmeister und der holländische Cholerabericht (Ztschr. für Epidemiologie 1874. 87. 204. 226) hervorheben. Durch schlechte Cysternen, wie z. B. in Venedig, kann das Regenwasser natürlich stark inficirt werden. Dass das Regenwasser, namentlich in Städten gesammelt, durch den Schmutz der Dächer und die fremden Bestandtheile der Luft oft ziemlich stark verunreinigt werden kann, wird schon von Plinius und Hippokrates angegeben.

Dass Sumpfwasser wegen der in ihm enthaltenen Fäulnissstoffe zum Genusse entschieden untauglich, ist längst anerkannt; so erwähnt schon der Koran unter den Strafen der jenseitigen Welt auch das Trinken stehenden Wassers, und Hippokrates bezeichnet die Sumpfwässer als sehr schleimig und dumpf (vergl. oben S. 265).

Flusswasser. Nach Förster (Z. f. E. 1874. 83) erscheint jedes Wasser eines Baches oder Flusses, in welches sich menschliche Auswurfstoffe entleeren, verdächtig. Er giebt eine Anzahl Beispiele, welche als Beweise angeführt werden, dass das Choleragift von Bächen und Flüssen stromabwärts getragen wurde. Wallichs (Z. f. E. 1874. 457) hält es wenigstens für möglich, dass die grosse Häufigkeit der Cholera auf Schiffen im Altonaer Hafen etc. durch das Trinken des mit den Auswurfstoffen von Hamburg und Altona verunreinigten Elbwassers zu erklären sei. Von Schmidt in Dorpat u. A. (Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1873. 394) ist nachgewiesen, dass durch das Trinkwasser auch die Eier von Parasiten in den Organismus gelangen können.

Wiebel (Die Fluss- und Bodenwässer Hamburgs 145) meint, die centrale Sandfiltration des Elbwassers werde bei guter Anlage der Filterwerke ein sanitär vollständig brauchbares Wasser liefern

1. weil sie ein unter allen Umständen klares, farb- u. geruchloses Wasser bietet, indem sie die mineralischen Schlammtheile und organischen Fragmente entfernt;

2. weil sie ebenso alle gröberen Organismen (Fische, Krabben, Larven, Eingeweidewürmer etc.) und sehr wahrscheinlich auch einen überwiegenden Theil der feineren (Algen, Infusorien) beseitigt;

3. weil sie von der im Wasser vorhandenen Gesammtmenge organischer Substanzen die Hauptmasse bei Seite schaffen kann und bezüglich des bleibenden Restes sanitäre Bedenken um so weniger gerechtfertigt sind, als

a. das Elbwasser bei Hamburg die ihm von Ortschaften des Ober- u. Unterlaufes zugeführten putriden Verunreinigungen nur in einem ausserordentlichen Verdünnungszustande führt;

b. die Hauptmenge der organischen Substanzen zweifellos aus vegetabilischen Materien besteht;

Tabelle II. 1 Lit. Wasser enthält Milligramm:

Bezeichnung des Wassers	Gesammtm. der festen Bestandthle.	Organischer Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Ammoniak	Stickstoff als Nitrate und Nitrite	Gesammt-geb. an geb. Stickstoff	Frühere Verunreinig. mit thier. Subst. in 100,000	Chlor	Härte			Bemerkungen
									Tempor.	Permanente	Gesammt	
Quellwasser:												
Weich. Plymouth (Wasserleitung)	35,0	0,50	0,19	0	0	0,19	0	13,0	0	2,1	2,1	Klar und trinkbar
Hart, von St. Winifred's Well, Holywell, Wales	364,4	0,45	0,09	0	0	0,09	0	63,0	19,1	5,4	24,5	„ u. guten Geschm.
Tiefbrunnenwasser:												
Weich, von Harston b. Cambridge	282,4	0,28	0,03	0,50	0	0,44	90	19,0	1,1	2,5	3,6	„ „ „
Hart, von Ventnor, Insel Wight	294,8	0,43	0,03	0,01	0,14	0,18	0	41,5	16,7	5,1	21,8	„ „ „
Bergland-Tagewasser:												
Weich, Glasgow, Wasserleitung vom Loch Katrine	24,0	1,85	0,22	01	0	0,23	0	8,5	0	0,9	0,9	Leicht getr. ang. Ge.
Hart, Gloucester (Wasserleitung)	248,2	3,75	0,42	0	0,26	0,68	0	15,2	16,0	3,6	19,6	Trübe, von weniger gutem Geschmacke
Regenwasser:												
Weich, von Rothamstead b. Lond.	41,4	1,22	0,23	0,26	0	0,44	0	3,5	0	0	0	Leicht getrübt, von zieml. gutem Geschm.
Hart, von Land's End, Cornwall	428,0	1,31	0,34	0	0,20	0,54	0	218,0	0	10,0	10,0	
Tagewasser v. cultivirt. Lande:												
Weich, Falmouth (Wasserleitung)	87,6	2,38	0,38	0,04	2,58	2,99	2290	27,5	0	2,7	2,7	Leicht getr., guten G.
Hart, Cheltenham (Wasserl.)	212,2	1,23	0,36	0	3,05	3,41	2730	13,5	9,1	6,0	15,1	„ „ „
Verunreinigtes Flusswasser:												
Weich, Tunbridge (Wasserleitung von dem Medway)	150,8	2,07	0,52	0,09	1,80	2,39	1550	24,0	1,0	7,0	8,0	Trübe, gut. Geschm.
Hart, Lond. Wasserl. v. d. Themse)	314,4	3,27	0,39	0,02	1,81	2,22	1510	19,0	18,6	5,0	23,6	Leicht getr., guten G.
Flachbrunnenwasser:												
Weich, von Ivybridge, Devonshire	120,8	2,95	1,23	6,30	0,49	6,91	5360	29,0	0,8	4,6	5,4	Trübe, gut. Geschm.
Hart, von einer Pumpe in Queen Square, Bloomsbury, London	2765,0	3,24	1,91	15,50	181,79	196,46	194230	188,0	34,5	106,0	140,5	Klar, guten Geschm.
Seewasser:												
Von Worthing, 1 Meile v. d. Küste	39460,0	1,94	2,07	0,02	0,05	2,14	0	19962,0	71,3	945,5	1016,8	

c. die Sandfiltration keineswegs nur schwimmende, sondern auch gelöste organische Stoffe abscheidet;

d. die Sandfiltration auch gerade stickstoffhaltige animalische und Fäulnissubstanzen in nicht unbeträchtlichem Grade entfernt;

4. weil sie bezüglich einer gänzlichen Fernhaltung der niedrigsten Organismen und der „Krankheitskeime" zwar keine absolute Garantie, aber doch dieselbe Sicherheit zu bieten vermag wie die für Hamburg sonst in Betracht kommenden Wasserbezugsquellen.

Der letzte Grund, wenn zutreffend, würde vielleicht entscheidend genannt werden können; die übrigen sind keineswegs so vollständig zweifellos.

Geigel (Geigel, Hirt und Merkel, Handbuch der öffentl. Gesundheitspflege, Leipzig 1875. 325) setzt auseinander, warum die Zuleitung von Trinkwasser aus Flüssen und Seen vom hygieinischen Standpunkte aus verwerflich erscheint. Die Noth habe freilich da und dort zur Ergreifung dieses Auskunftsmittels gezwungen und die Kunst die natürlichen Vorgänge zu ersetzen versucht, durch welche die Entmischung der Meteorwässer im Erdboden bis zur Darstellung reinen und frischen Quellwassers ausgeglichen werden. Aber alle diese Vorrichtungen, Absitzen, Präcipitation und Filtration durch mächtige Lagen von Sand, Eisenoxyderzen, Kohle, Filz u. anderen Dingen seien erbärmliche Behelfe, welche höchstens im Kleinen Einiges zu leisten vermögen, niemals aber im Stande seien, den Geschmack und Instinct auch nur zu betrügen. In demselben Sinne sprechen sich Lersch (Trinkwasser S. 15), F. Varrentrapp (V. f. ö. G. 1869. 450) u. Reichardt (Arch. d. Pharm. 1876. 9. 289) aus.

Ueber die Möglichkeit, ein schlechtes Wasser zu reinigen, spricht sich der 6. Bericht der englischen Commission (p. 427) dahin aus, dass, wenn städtische Abflusswässer und andere verunreinigende Stoffe den Flüssen zugeführt sind, die unlöslichen Substanzen mehr oder weniger vollständig durch Niederschlagung oder Filtration entfernt werden können. Die gelösten Stoffe oxydiren sich sehr langsam u. werden durch die Filtration durch Sand in nur geringem Maasse unschädlich gemacht. Keine der zur Reinigung der Flüsse vorgeschlagenen Methoden ist wirksam genug, um ihr Wasser zu Genusszwecken brauchbar zu machen; solche verunreinigten Flüsse können daher kein gutes Wasser liefern.

Speciell über die Verbesserung des Wassers durch Filtration hat die Commission durch zahlreiche Versuche festgestellt, dass die Filtration durch Sand das Wasser nicht allein klärt, sondern auch die Menge der gelösten organischen Stoffe vermindert; doch hängt der Grad dieser Reinigung sehr von der Dicke der Sandschicht u. der Art der Filtration ab. Die gewöhnliche Filtration des Wassers zu häuslichen Zwecken ist von geringem oder gar keinem Nutzen, sie ist jedoch viel wirksamer als durch Sand, wenn sie richtig ausgeführt wird. Das beste Filtermaterial ist schwammförmiges Eisen und Thierkohle. Uebrigens gewährt die Filtration des Wassers nur einen geringen Schutz gegen die Verbreitung von Epidemien.

Da die Temperatur aller fliessenden Wässer mit der Lufttemperatur wechselt, da es kaum einen Fluss geben dürfte, der nicht mehr oder weniger städtische Abflusswässer aufnimmt, da ferner auch die beste Filtration nur unvollkommen reinigt, so kann ein filtrirtes Flusswasser unter Umständen zwar ein brauchbares Genusswasser, aber wohl nie ein gutes Trinkwasser geben.

Das Wasser aus nicht verunreinigten, natürlichen oder künstlich erschlossenen Quellen und tiefen Brunnen entspricht dagegen den früher gestellten Anforderungen am vollkommensten, es ist daher als das beste Trinkwasser zu bezeichnen. Somit kann die in Düsseldorf auf Antrag des Ingenieurs Grahn ausgesprochene principielle Gleichstellung von Fluss- u. Quellwasser nicht als zutreffend bezeichnet werden.

Pettenkofer u. Harz (Mikroskop. Unters. d. Brunnenwassers, München 1876) weisen auf die Möglichkeit einer Infection unserer Wohnungen durch Nutzwasser beim Aufwaschen der Fussböden etc. hin; es soll also auch das Hauswasser rein sein.

Ferner fordert die Technik ein weiches Wasser, welches möglichst wenig in Zersetzung begriffene organische Stoffe enthält (Polyt. Journ. 222. 495), also im Wesentlichen von derselben Beschaffenheit ist, wie sie ein Trinkwasser haben soll.

Bei Herstellung einer Wasserversorgungsanlage sollte daher wo möglich Quellwasser herangezogen werden, dessen gute Qualität und hinreichende Quantität durch längere Beobachtungen und Versuche festgestellt wurde (Pol. J. 1875. 215. 517). Ist ein solches nicht zu erlangen, nun so verwende man filtrirtes Flusswasser, nur soll die finanzielle Frage nicht den Ausschlag geben.

Man wird daher im Allgemeinen der vom Deutschen Verein für öffentl. Gesundheitspflege zwei Jahre früher (V. f. ö. G. 1875. 138) angenommenen Resolution zustimmen können: „Für Anlagen von Wasserversorgungen sind in erster Linie geeignete Quellen, natürliche oder künstlich erschlossene, in Aussicht zu nehmen, und es erscheint nicht eher zulässig, sich mit minder gutem Wasser zu begnügen, bis die Erstellung einer Quellwasserleitung als unmöglich nachgewiesen ist."

Nachschrift. Um wo möglich eine Uebereinstimmung in den Grundlagen zur Beurtheilung eines Genusswassers anzubahnen, legte Vf. Correcturabzüge dieser Arbeit den HH. Prof. Birnbaum in Carlsruhe, Prof. Bödeker in Göttingen, Geh. Hofrath Prof. H. v. Fehling in Stuttgart, Prof. v. Gorup-Besanez in Erlangen, Prof. A. W. Hofmann in Berlin, Medicinalrath Köllner in Hannover, Prof. v. Pettenkofer in München, Prof. Reichardt in Jena, Geh. Sanitätsrath G. Varrentrapp in Frankfurt a. M. und Hofrath Prof. R. v. Wagner in Würzburg zur gef. Beurtheilung vor.

Die HH. Prof. Bödeker, Prof. v. Gorup-Besanez, Medicinalrath Köllner, Geh. Sanitätsrath G. Varrentrapp und Hofrath v. Wagner sprechen ihre volle Uebereinstimmung mit diesen Anschauungen und Schlussfolgerungen aus, Prof. M. v. Pettenkofer, wie oben (S. 268) erwähnt, mit dem chemischen Theile dieser Arbeit.

Prof. Birnbaum hebt die Wichtigkeit einer regelmässigen Untersuchung der Leitungswässer hervor. Dieselbe könnte sich auf die Bestimmung der organischen Stoffe mittels Chamäleon, auf Ammoniak, die Oxydationsstufen des Stickstoffes, auf Chlor und Phosphorsäure beschränken. Es wäre höchst wünschenswerth, dass für diese regelmässigen Prüfungen einfache Methoden verabredet würden, welche überall in gleicher Weise Anwendung finden müssten. Betreffend den zulässigen Gehalt eines Wassers an verschiedenen Verbindungen soll ein gutes Wasser von den als schädlich erkannten Stoffen nur möglichst geringe Mengen enthalten; bestimmte, allgemein gültige Grenzen sind heute, seiner Ansicht nach, nur willkürlich festzustellen. Bei der Härte ist zwischen veränderlicher und bleibender zu unterscheiden; letztere soll möglichst klein sein. Fast noch wichtiger als die chemische Untersuchung ist die mikroskopische auf organisirte Körper, für welche Prof. Birnb. die vom Vf. gegebene Vorschrift (Polyt. J. 210. 289; 215. 518) sehr geeignet hält. Uebrigens ist Prof. Birnb. mit den hier an ein gutes Trinkwasser gestellten Forderungen einverstanden, nicht aber mit der Auffassung der Düsseldorfer Versammlung, dass filtrirtes Flusswasser nahezu so gut sei wie Quellwasser; nur im Nothfalle sollte man zu filtrirtem Flusswasser greifen.

Prof. v. Fehling erklärt ebenfalls die Gleichstellung von filtrirtem Fluss- u. Quellwasser für ganz unstatthaft. Er ist einverstanden mit der vom Vf. ausgesprochenen Ansicht über das, was als gutes Trinkwasser zu bezeichnen und wie es zu untersuchen ist. Selbstverständlich kann man nicht überall die gleichen Anforderungen an ein reines Wasser stellen, nur die Abwesenheit organisirter Fermente sollte unbedingt gefordert werden, daher die mikroskopische Untersuchung unerlässlich ist.

Prof. A. W. Hofmann spricht sich gleichfalls im zustimmenden Sinne aus; er findet es namentlich sehr angemessen, dass man je nach der Abkunft des Wassers ein ganz verschiedenes Maass von Permanganat als Grenzwerth aufstelle.

Prof. Reichardt hebt in seiner Antwort hervor, dass er eben nur Grundlagen zur Beurtheilung der Wässer gebe und als solche Quellen der Gebirgsformationen annehme. Die Bestimmung des Ammoniaks halte er nur aus dem Grunde für unwesentlich, weil der qualitative Nachweis desselben genüge, das betreffende Wasser als faulendes unbedingt zu verwerfen. Uebrigens ist auch er mit den Schlussfolgerungen ganz einverstanden.

Sämmtlichen oben genannten Herren spricht der Vf. für ihre gütige Unterstützung seinen verbindlichsten Dank aus. (Pol. Journ. 223. 517; vom Vf. mitgetheilt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 20. Chemisches 16. Mai. 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Zöllner, Untersuchungen über die *Bewegungen strahlender u. bestrahlter Körper.* (Pogg. Ann. **160**. 296.)

S. C. Schlösser, Ueber *Doppelerregung des Ebonit-Elektrophors.* (Poggend. Ann. **160**. 335.)

S. Kowalewsky, Ueber *Elektrolyse einer wässerigen Kupfervitriollösung.* Hierbei scheiden sich an den Elektroden Flüssigkeiten, an der Kathode Wasser und an der Anode Kupfersulphat ab, welches letztere die Elektrode nach einiger Zeit mit Krystallen überdeckt. Diese Erscheinung findet in der Annahme, dass der Wirkung des galvanischen Stromes nicht das wasserfreie Salz, sondern ein Hydrat unterliegt, eine Erklärung. (Ber. Chem. Ges. **10**. 413.)

H. Schiller, Berichtigung zum Aufsatze über die *elektromagnetischen Eigenschaften ungeschlossener Ströme.* (Pogg. Ann. **160**. 333.)

W. Feussner, Neuer *Beweis der Unrichtigkeit der Emissionstheorie des Lichtes.* (Pogg. Ann. **160**. 317.)

H. W. Vogel, Ueber die Photographie der weniger brechbaren Theile des *Sonnenspektrums.* (Pogg. Ann. **160**. 292.)

W. A. Bradbury's *Pyrometer zur Bestimmung der Temperatur des heissen Gebläsewindes.* (Pol. J. **223**. 620.)

3. Anorganische Chemie.

L. Liebermann, *Lösung von Schwefel in Essigsäure.* Als Vf. einst die Ammoniakverbindung einer Säure, in einer Lösung, welche Schwefelwasserstoff enthielt, mit Essigs. versetzte, einige Zeit an einem warmen Orte stehen liess und dann mit Wasser verdünnte, fiel es ihm auf, eine Trübung zu erhalten, welche offenbar von Schwefel herrührte. Er fand dann in der That, dass sich Schwefel in nicht unbeträchtlicher Menge in warmer concentrirter Essigsäure, spurenweise aber auch in mässig verdünnter löst. Verdünnt man solche Lösungen mit Wasser, so fällt der Schwefel als Milch aus, verdunstet man sie unter der Bunsen'schen Pumpe, so bleiben schöne lange Prismen zurück, welche nur aus Schwefel bestehen. Auch beim Erkalten der Lösung krystallisirt der Schwefel aus. Sowohl Schwefelblumen als auch Stangen- und amorpher Schwefel lösen sich in conc. Essigsäure. (Wien. Anz. 1877. 43.)

A. C. Cristomanos, Zur Kenntniss des *Jodtrichlorides.* Die Mittheilungen von O. Brekken und P. Melikoff (1875. 338. 339) veranlassen den Vf. seine bereits vor mehreren Jahren gemachten Beobachtungen über das Jodtrichlorid mitzutheilen. Er beschreibt die Darstellung (directe Einwirkung von Chlor auf Joddampf) und eine andere, besonders als *Vorlesungsversuch* sich eignende Methode durch Einwirkung von Jodwasserstoffgas auf

Chlor. Ferner giebt er die Eigenschaften der Verbindung genauer an. (Ber. Chem. Ges. **10.** 434.)

P. Claesson, Beiträge zur Kenntniss des *Verhaltens der Alkalisulphide zum Wasser.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 218.)

Boussingault, Ueber die *Zersetzung des Bariumsuperoxydes* im Vacuum bei Dunkelrothglühhitze. Vf. hat sich schon vor 20 Jahren damit beschäftigt den Sauerstoff der Luft durch Baryt zu absorbiren, dann durch Glühen des Bariumsuperoxydes den Sauerstoff wieder zu gewinnen und so eine praktische Methode zur Darstellung des atmosphärischen Sauerstoffes zu erlangen. Diese Versuche führten deshalb zu keinem Resultate, weil nach mehrmals wiederholtem Glühen des Bariumsuperoxydes der Baryt seine Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren, verlor. Die Ursache dieser Erscheinung liegt jedenfalls in einer Molecularveränderung, welche der Baryt durch das heftige Glühen erleidet. Zwar machte nun Vf. schon zu jener Zeit in Gemeinschaft mit Ebelmen die Beobachtung, dass die Zersetzung des Bariumsuperoxydes schon bei Dunkelrothgluth sehr leicht und vollständig von Statten geht, wenn man Wasserdampf durch das Zersetzungsrohr leitet; aber hierbei entsteht ein Hydrat, auf welches der Sauerstoff keinen Einfluss mehr ausübt. Hiermit wurden diese Versuche unterbrochen. Erst in neuerer Zeit, als der Verbrauch des Sauerstoffes bei der Metallurgie des Platins und zu anderen Zwecken wieder in Aufnahme gekommen ist, hat sich Vf. von Neuem mit dem Gegenstand beschäftigt, und er berichtet über Versuche, welche die Möglichkeit darthun, das Bariumsuperoxyd auch ohne Intervention von Wasserdampf bei niedrigerer Temperatur zu zersetzen. Schon Gay-Lussac hat gefunden, dass Marmor bei weit niedrigerer Temperatur seine Kohlensäure abgiebt, wenn man Wasserdampf damit in Berührung bringt und ebenso leicht sich auch zersetzt, wenn man den Raum, in dem er geglüht wird, evacuirt. Dasselbe fand Vf. für das Bariumsuperoxyd bestätigt. Wurde eine Röhre damit gefüllt, zur Dunkelrothgluth erhitzt und nun mittels der Sprengel'schen Pumpe entleert, so entwickelte sich sofort der Sauerstoff in reichlichen Mengen und durch Messen des erhaltenen Gases ergab sich, dass die Zersetzung eine vollständige gewesen war. Wurde jetzt wieder Luft in die Röhre geleitet, so fand von Neuem Sauerstoffabsorption unter Entstehung von Superoxyd statt, und durch abermalige Evacuirung gelang die Zersetzung desselben wie zuvor. Zur Erzeugung des Vacuums reicht auch eine Wasserluftpumpe aus. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung beginnt, konnte nicht genauer festgestellt werden. Vf. giebt diese Mittheilung nur, weil an sich das Factum interessant ist, dass bei einer und derselben Temperatur der Baryt Sauerstoff absorbirt und das Superoxyd denselben wieder abgiebt, je nachdem die Erhitzung in gewöhnlicher Luft oder im Vacuum vorgenommen wird. Auch ist ja die Möglichkeit einer praktischen Anwendung keineswegs ausgeschlossen. (C. r. **84.** 521.)

L. Patrouillard, Ueber die *Darstellung von krystallisirtem Magnesiumacetat und die Gährung dieses Salzes.* Die Lehrbücher der Chemie bezeichnen das Magnesiumacetat gewöhnlich als eine gummiartige, zerfliessliche, sehr leicht lösliche Masse. Vf. erhielt in folgender Weise das Salz krystallisirt. Er versuchte 600 Grm. Eisessig durch Magnesiumhydrocarbonat zu sättigen, erhielt aber dabei durchaus keine Gasentwicklung. Es findet also auch hier, ähnlich wie beim kohlensauren Kalk, unter der Einwirkung der höchst concentrirten Säure keine Zersetzung statt. Er suchte nun das Minimum zu bestimmen, welches man der Säure zusetzen müssen, um das Aufbrausen hervorzubringen. Als man aus einer graduirten Bürette allmälig im Ganzen etwa 150 C.-C. Wasser zugesetzt hatte, begannen sich Blasen zu entwickeln und das Carbonat verschwand zum grösseren Theil. Durch neuen Wasserzusatz begann die Gasentwicklung von Neuem und vollendete sich dann im Wasserbade. Zuletzt erhielt man eine neutrale, Lackmus nicht verändernde Flüssigkeit. Diese wurde filtrirt und unter einer Glocke neben Schwefelsäure aufgestellt: sie gab nach einiger Zeit schöne durchsichtige Krystalle. Setzt man einer concentrirten Lösung von Magnesiumacetat ein Gemenge aus gleichen Theilen Alkohol und Aether zu und schüttelt, so scheidet sich am Boden des Gefässes eine dicke Schicht ab und am anderen Tage ist dieselbe vollständig zu glänzenden Krystallen erstarrt. Lässt man die Lösung des Acetates in einem flachen Gefässe an der Luft stehen, so bedeckt sie sich nach einiger Zeit mit einer dünnen Haut, welche allmälig dicker wird und sich nach unten mit stalaktitenartigen Bildungen besetzt. Diese lösen sich bald los, fallen auf den Boden des Gefässes, andere bilden sich von Neuem u. s. f., bis das ganze Magnesiasalz zersetzt ist. Das Hauptproduct dieser Gährung ist dann kohlensaure Magnesia. Es entsteht auch etwas ameisensaure Magnesia, charakterisirt durch ihre reducirende Wirkung auf Silber- und Quecksilbernitrat. Endlich lässt sich durch den Geruch auch das Vorhandensein von Holzgeist nachweisen. Die Structur des Fermentes das diese Gährung veranlasst, konnte noch nicht festgestellt werden. (C. r. **84.** 553.)

G. C. Wittstein, Ueber *bleihaltigen Höllenstein.* Vf. hat einen Höllenstein analysirt, welcher 4,404 salpetersaures Bleioxyd enthielt. Er hat Gründe anzunehmen, dass diese Verunreinigung keine beabsichtigte war, also nur daher rühren konnte, dass im Handel ein bleihaltiges Silber vorkommt, aus welchem jener Höllenstein bereitet wurde. Der Bleigehalt

desselben müsste dann 4,382 p. c. betragen haben. Nun ist zwar das sogenannte Blicksilber stets bleihaltig und wird erst beim Feinbrennen völlig gereinigt, aber so stark bleihaltig kann es wohl nie sein, und es drängt sich daher der Verdacht auf, das Blei sei dem Silber in betrügerischer Absicht zugesetzt worden. (Pol. J. **223**. 526.)

4. Organische Chemie.

J. H. Gladstone und **A. Tribe**, Verfertigung von *Kupfer-Zink-Paaren*. (Chem. N. **35**. 121.)

P. Latschinoff, Ueber eine *neue homologe Reihe*, deren Glieder sich in ihren Formeln durch $(C_5H_8)n$ unterscheiden. (Ber. Chem. Ges. **10**. 413.)

G. Wagner, Ueber die *Structur der Amylene*, die auf verschiedenen Wegen aus dem Gährungsamylalkohol entstehen. Vf. stellt die bis jetzt hierüber gewonnenen Resultate verschiedener Forscher (Flawitzky, Münch, Wischnegradsky, Ossipoff) zusammen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 404.)

Karetnikoff, Einwirkung von *Silberoxalat auf Aethylen und Propylenbromür*. Bekanntlich werden bei der Einwirkung von Silberoxalat weder aus Methylenjodür, noch aus Benzylidendichlorür, Aethylenjodür oder Amylenbromür Oxalsäureester gebildet. Vf. hat nun gezeigt, dass auch Aethylen- und Propylenbromür keine Ausnahme machen. Die einzigen Reactionsproducte sind, ausser Ag, Br und CH_2, Aethylen in dem einen und Propylen in dem anderen Falle. (Ber. Chem. Ges. **10**. 410.)

Hanriot, Ueber einige *Glycerinderivate*. Vf. ging bei diesen Untersuchungen von dem Monochlorhydrin des Glycerins aus, welches er in folgender Weise bereitete. Bei 200° getrocknetes und mit Salzsäure gesättigtes Glycerin wurde 100 Stunden lang im Wasserbade in geschlossenen Röhren erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit fand man in den Röhren ein Gemenge von Monochlorhydrin mit noch unverändertem Glycerin; Dichlorhydrin hatte sich in nicht wahrnehmbarer Menge gebildet. Das kaum saure Product wurde im Vacuum aus dem Wasserbade destillirt, so lange das Destillat noch eine saure Reaction zeigte; darauf wurde die Destillation auf freiem Feuer zu Ende gebracht und die zwischen 130 und 170° bei einem Drucke von einigen Centimetern übergehende Fraction gesammelt. Nach einigen Rectificationen destillirte das Monochlorhydrin constant bei 150° unter 10 Cmtr. Druck. Es ist wichtig, die Destillation nicht sogleich über freiem Feuer zu beginnen; denn bei Gegenwart von freier Salzsäure vereinigen sich das Glycerin und das Monochlorhydrin leicht zu höheren Glycerinen, wie folgende Versuche zeigen. Es wurden zwei Portionen von einem und demselben Gemenge aus gleichen Theilen Monochlorhydrin und Glycerin destillirt; die eine wurde zuvor mit Salzsäure gesättigt, die andere nicht. Bei jener betrug die Menge, welche bei 210° im Vacuum nicht mehr destillirte 26 p. c., bei dieser 8 p. c. Das so gewonneue Monochlorhydrin ist eine farblose, neutrale, dicke Flüssigkeit von 1,338 spec. Gew. bei 0°, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, bei 159° und einem Drucke von 10 Cmtr. unverändert destillirend. Unter gewöhnlichem Luftdrucke destillirt es bei 230° und verändert sich dabei; es bleibt ein schwarzer Rückstand und das Destillat ist sauer. Ein Theil des Monochlorhydrins wurde mit einer Lösung von Cyankalium in 3 Thln Wasser bei 50° gemischt; das Gemenge erwärmte sich, kam zum Sieden und nach dem Erkalten schieden sich Krystalle von Chlorkalium aus. Die aufschwimmende Flüssigkeit wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gemischt, 6 Stunden lang erhitzt und darauf im Wasserbade eingedampft. Alkohol löste aus dem Rückstande eine braune Substanz und hinterliess Chlorkalium und Chlorammonium. Die alkoholische Lösung wurde zu wiederholten Malen eingedampft, mit absolutem Alkohol wieder aufgenommen und zuletzt mit Aether versetzt, welcher einige Unreinigkeiten und eine kleine Menge eines sauren Productes abschied. Die ätherische Lösung wurde dann eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgelöst, mit Thierkohle entfärbt und im Vacuum eingedampft, wonach eine dicke, schwach gelbliche, stark saure Flüssigkeit hinterblieb von der Zusammensetzung einer *Dioxybuttersäure*, $C_4H_8O_4$. Diese Säure giebt schwer krystallisirbare Salze, wird durch Bleiacetat nicht gefällt und geht mit grosser Leichtigkeit in ein Anhydrid über, welches mit dem Lactid zu vergleichen ist und keine sauren Eigenschaften mehr besitzt. Man muss deshalb die Lösungen dieser Säure im Vacuum eindampfen. Uebrigens nimmt das Anhydrid leicht wieder Wasser auf, doch nur unvollständig. Vf. hat von der genannten Säure das Natrium-, Kalium-, Barium- und Zinksalz dargestellt und analysirt. Das Monochlorhydrin hat die Formel I., weil es durch Hydrogenisation Isopropylglykol (II.) giebt. Daher kommt dem Cyanhydrin die Formel III. und der ihm entsprechenden Säure die Formel IV. zu:

I.	II.	III.	IV.
$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	CH_2OH	CH_2OH
|	|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|	|
CH_2Cl	CH_3	CH_2	CH_2
		|	|
		CN	$CO.OH$

Diese Säure steht hiernach in Relation zur Aepfelsäure, welche durch Oxydation daraus entstehen muss. Vf. behält sich eine hierauf bezügliche Untersuchung vor. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 256.)

D. Pawlow, Ueber die *Einwirkung von Säurechloriden auf zinkorganische Verbindungen*. Ausführliche Abhandlung. (Bull. de l'acad. de St.-Pétersb. **22**. 497; C.-Bl. 1876. 770; 1877. 3.)

E. Demarçay, Ueber ein einfaches Verfahren zur *Darstellung von einfach-, zweifach- und dreifachgechlorten Säuren*. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetessigester erhielt Fröhlich, und später Geuther zwei isomere Monochlorcrotonsäuren (1869. 854). Vf. hatte den Gedanken, diesen Process zu verallgemeinern, um dadurch auf leichtem Wege die Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}ClO_2$ darzustellen. Die Substitutionsproducte des Acetessigesters lassen sich auf zwei Typen bringen, nämlich

$$CH_3-CO-CHX-CO_2.C_2H_5 \text{ und } CH_3-CO-CXY-CO_2.C_2H_5-$$

wo X und Y Alkoholradicale repräsentiren. Wenn man diese Verbindungen der Einwirkung von 1 Mol. PCl_5 aussetzt, so erhält man eine reichliche Entwicklung von Salzsäuregas und zugleich entsteht der Aether einer neuen Monochlorsäure. Hierbei ist zu bemerken, dass sich nicht, wie bei dem von Geuther studirten Falle, zwei isomere Säuren bilden, oder wenigstens müsste dann die eine in so geringer Menge vorhanden sein, dass sie sich der Wahrnehmung entzieht. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$CH_3CO-CHX-CO_2C_2H_5 + PCl_5 = PCl_3O + HCl + CH_2{=}CCl-CX-CO_2C_2H_5$$

doch könnte der entstandene Aether auch die Formel $CH_2{=}CCl-CHX-CO_2C_2H_5$ haben. Hierüber wird sich leicht entscheiden lassen, wenn man die Reductionsproducte desselben durch Natriumamalgam untersucht. Nach diesem Verfahren hat Vf. bis jetzt die Monochlorsubstitutionsproducte folgender Säuren dargestellt: Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, und Allylcrotonsäure. Diese sind gut krystallisirende Körper von bestimmten Eigenschaften; die Ausbeute ist in allen Fällen reichlich. Der Aether der Monochlorallylcrotonsäure bietet insofern ein besonderes Interesse dar, als er der wenig bekannten Reihe $C_nH_{2n-5}ClO_2$ angehört. Wenn man statt des Derivates $CH_3-CO-CHX-CO_2C_2H_5$ das andere $CH_3-CO-CXY-CO_2C_2H_5$ nimmt und der Einwirkung von PCl_5 aussetzt, so erhält man Säuren, die zu einem ganz anderen Typus gehören und sich mehr den Säurederivaten der tertiären Alkohole nähern. Auf diesem Wege ist der Aether $CH_2{=}CCl-C(CH_3)_2-CO_2C_2H_5$ dargestellt worden. Endlich kann man auf diesem Wege noch Säuren ganz verschiedener Art, welche der Reihe $C_nH_{2n-6}Cl_2O_2$ angehören, darstellen. Zu diesem Zwecke muss das Radical X in dem zuerst genannten Typus Acetyl sein. Vf. hat durch Einwirkung von PCl_5 auf diese Weise eine Säure erhalten, die isomer oder identisch einem Dichlorderivat der *Sorbinsäure* ist:

$$(CH_3-CO)_2{=}CH-CO_2.C_2H_5 + 2\,PCl_5 = 2\,HCl + 2\,PCl_3O + \begin{matrix} CH_2{=}CCl \\ CH_3-CCl \end{matrix}\!\!>C-CO_2C_2H_5.$$

Wenn endlich die beiden Radicale des zweiten Substitutionstypus Acetyl sind, so wird man sehr wahrscheinlich die Verbindung $(CH_2{=}CCl)_2{\equiv}C-CO_2.C_2H_5$ erhalten. (C. r. **84**. 554.)

P. Claesson, Beiträge zur Kenntniss der *Aethylsulphinsäure*. (J. prakt. Chem. [N. F.] **15**. 222.)

G. Krestownikoff, Ueber das *Verhalten des Isobernsteinsäureäthylesters (Methylmalonsäureester) gegen Hitze*. Dieser Ester ist selbst bei einer den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigenden Temperatur nicht zersetzbar. Was die Eigenschaften der noch wenig bekannten Methylmalonsäure anbetrifft, so stimmen die Beobachtungen des Vfs in mancher Beziehung mit den Angaben von Byk nicht überein. So hat jener beobachtet, dass das Silbersalz aus einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes als ein schwerer körniger Niederschlag ausfällt, der beim Uebergiessen mit Wasser in eine lockere krystallinische Masse übergeht. Dieses charakteristische Merkmal wird besonders dann in die Augen springend, wenn der Niederschlag mit einem grossen Ueberschusse von Wasser geschüttelt wird; es tritt dabei eine plötzliche Auflösung ein, alsdann scheiden sich einige Krystalle aus und nach einigen Minuten verwandelt sich die Lösung in eine Masse dünner, nadelartiger Krystalle. Das krystallinische Salz ist sehr schwer in kaltem und etwas leichter in siedendem Wasser löslich. Byk giebt ferner an, dass die Isobernsteinsäure auch dann entsteht, wenn die Reaction zwischen Chlorpropionsäureester und KCN in alkoholischer Lösung vorgenommen wird. Vf.

hat hingegen beobachtet, dass unter diesen Bedingungen die erwähnte Säure gar nicht gebildet und dass, statt derselben, Milchsäure zusammen mit einer anderen, der Isobernsteinsäure sehr ähnlichen Säure erhalten wird. Letztere, anscheinend ein Polymeres der Akrylsäure (Parakrylsäure, wie sie der Vf. nennt), krystallisirt aus Wasser in kurzen Prismen, schmilzt bei 180—182° und sublimirt beim weiteren Erhitzen unter Entwicklung von weissen, erstickend riechenden Dämpfen, welche sich jedoch von denen der Bernsteinsäure unterscheiden. Mit Eisenchlorid liefert sie einen braunen Niederschlag, welcher mit dem der Bernsteinsäure grosse Aehnlichkeit hat. (Ber. Chem. Ges. **10**. 409.)

A. Butlerow, Ueber Einwirkung von *Zinkdimethyl auf Bromacetylbromür* ($CH_2Br.CO.Br$). Auf des Vf's. Veranlassung haben mehrere seiner Schüler schon seit Jahren diese interessante Reaction zu studiren versucht, aber, theils weil sie sehr stürmisch, oft mit Explosion, verlief, theils weil den Forschern wenig Material zu Gebote stand, waren bis jetzt keine bestimmten Resultate erlangt worden. Auf diese Weise erbte sich diese Reaction von dem einen Studirenden auf den anderen fort, bis die Reihe an **W. Winogradoff** kam, dem es endlich gelungen ist, den sie verhüllenden Schleier zu lüften. Vor Allem hat dieser wahrgenommen, dass die Explosion nur dann erfolgt, wenn, in der Absicht die Reaction zu mässigen, das Zinkalkyl mit Jodmethyl verdünnt und der Reactionskolben von Anfang an stark abgekühlt wird. Unter diesen Bedingungen erfolgt beim Hinzusetzen des Bromacetylbromürs zu Zinkmethyl anfangs keine Einwirkung und es tritt blos eine Auflösung des ersteren im letzteren ein. Sobald aber beträchtliche Mengen der nicht durchreagirten Flüssigkeiten sich in dem Reactionskolben angesammelt haben, beginnt eine stürmische Reaction, Zink- und Jodmethyl gerathen ins Sieden, weisse Nebel werden entwickelt und es erfolgt meistens eine Explosion. Um diesem vorzubeugen, ist es rathsam, die Reaction im Anfange in Abwesenheit von Jodalkyl zu leiten und zum Abkühlen des Kolbens dann erst, wenn die Reaction zu energisch wird, Zuflucht zu nehmen. Wenn man diese Vorsichtsmaassregeln innehält und beachtet, dass die Reaction während des Zusammenbringens der Flüssigkeiten immerfort im Gange bleibt, so wird man vor jedem Unfalle geschützt. Nachdem die nöthigen Mengen der Flüssigkeiten (auf $1\,CH_2Br.COBr - 3\,Zn(CH_3)_2$) zusammengebracht sind, lässt man den Reactionskolben 1—5 Wochen stehen und zersetzt alsdann seinen Inhalt mit Wasser. Nach 1 oder 2 Tagen scheiden sich aus der Flüssigkeit nadelartige Krystalle aus; dieselben liefern aber bei der Zersetzung durch Wasser kein Oel und stellen wahrscheinlich, worauf die Analyse hinweist, $Zn(CH_3)Br$ vor. Das auf gewöhnliche Weise behandelte flüssige zinkorganische Reactionsproduct lieferte neben einer bromhaltigen, erstickend riechenden Substanz einen bei 112,5° siedenden Alkohol von der Zusammensetzung $C_5H_{12}O$. Derselbe ging bei der Oxydation in Methylisopropylketon über und lieferte mit PCl_5 ein Chlorür, welches zwischen 86—87° überging und mit JH ein Jodanhydrid mit dem Siedepunkte 127—129° gab. Dieser Alkohol besitzt also alle die Eigenschaften, welche nach den Angaben von Wischnegradsky das Methylisopropylcarbinol charakterisiren, und ist folglich mit dem letzteren identisch.

Was nun die Interpretation dieser merkwürdigen, vollkommen unerwartete Resultate liefernden Reaction anbelangt, so schlägt **Kaschirsky**, auf eine Analogie gestützt, die folgende vor. Bekanntlich liefert das Glykoljodhydrin bei Einwirkung von Zinkmethyl, wie Butlerow und Ossokin gezeigt haben, nicht den erwarteten normalen Propylalkohol, sondern Dimethylcarbinol. Diese letztere Reaction deutet Kaschirsky in folgender Weise. Das Product der ersten Phase $CH_2J.CH_2OZnCH_3$ gehe unter Abscheidung von $Zn(CH_3)J$ in Aethylenoxyd über und dieses letztere isomerisire sich im Moment der Entstehung in Acetaldehyd, aus welchem durch Einwirkung von $Zn(CH_3)_2$, ebenso wie (nach den Untersuchungen ihres Correspondenten) unter dem Einflusse von Zinkäthyl, Methyläthylcarbinol, der secundäre Propylalkohol, entsteht. Ebenso setzt Kaschirsky voraus, dass $CH_2Br.COBr$ zuerst in $CH_2BrC{<}^{OZnCH_3}_{(CH_3)_2}$ verwandelt wird, und dass diese Verbindung in $Zn(CH_3)Br$ und in Butylenoxyd, $CH_2-O-C-(CH_3)_2$, übergeht, welches letztere in Isobutylaldehyd, aus dem erst Methylisopropylcarbinol entsteht, zerfällt. Butlerow hebt hervor, dass die besagte Reaction auch in anderer Weise interpretirt werden kann. Man kann sich nämlich denken, dass in irgend einer Phase der Reaction, unter dem Einflusse von $Zn(CH_3)_2$, Bromwasserstoff unter Bildung von $Zn(CH_3)Br$ und Methan eliminirt wird und dass letzteres im Entstehungszustande die freigewordenen Affinitäten in der Weise, wie es durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird, sättigt:

$$1.\ \begin{matrix} CH_2Br \\ COBr \end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = CO{=}CHBr + Zn\begin{cases} Br \\ CH_3 \end{cases} + H.CH_3.$$

$$2.\ CO{=}CHBr + H.CH_3 = CHO{=}CH{<}^{CH_3}_{Br}.$$

Im Uebrigen geht die Reaction ihren gewöhnlichen Gang: der Sauerstoff wird durch (CH_3) und ($OZnCH_3$) und das Brom durch (CH_3), vor oder nach der Bromwasserstoffabspaltung, er-

setzt. Diese zweite Auffassungsweise kann, nach Vf's. Ansicht, in folgender Weise modificirt werden. Es ist nämlich denkbar, dass $CHBr.CO$ sich nicht mit CH_4, sondern mit $Zn(CH_3)_2$ verbindet, und dass dadurch eine zinkorganische Verbindung entsteht, welche in analoger Weise wie die nach der Voraussetzung von Frankland und Duppa das äthylamylhydroxalsaure Aethyl producirende, also $CH(CH_3)Br—C(ZnCH_3)O$, construirt ist.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass Winogradoff auch aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Bromacetylbromür eine alkoholische Substanz, welche bei 165—166° siedet, die Zusammensetzung $C_8H_{18}O$ hat und unter dem Einflusse von PCl_5 und JH Alkylhaloide liefert, dargestellt hat. Wegen Mangel an Material konnte die Structur dieses Alkohols zwar nicht ermittelt werden, aber wenn man zulässt, dass die Reaction hier in derselben Richtung, wie beim $Zn(CH_3)_2$ verläuft, so muss man für ihn die Formel $CH(C_2H_5)_2—CH.OH—C_2H_5$ wählen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 407.)

M. Fileti und **Rob. Schiff**, Zur *Constitution des Cyanamides.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 425.)

O. N. Witt, Zur Geschichte des *Chrysoidins.* Vf. giebt einige Notizen über die Entdeckungsgeschichte dieses Farbstoffes und stellt weitere Mittheilungen in Aussicht. (Ber. Chem. Ges. **10** 350.)

A. W. Hofmann, Noch ein Wort über das *Chrysoidin.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 388.)

W. Alexejeff, Ueber die *gegenseitige Löslichkeit von Phenol u. Wasser, und Amylalkohol und Wasser.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 410.)

K. Stuckenberg, Ueber *Benzoylverbindungen von Orthoparaamidophenol.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 380.)

K. Stuckenberg, Ueber *α-Amidonitrophenol*, dessen Benzoylverbindung und ein *Amidodinitrophenol.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 382.)

K. Stuckenberg, Ueber *β-Diamidophenol*, Benzoylverbindungen desselben und über *β-Amidonitrophenol.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 385.)

Em. Jäger, Ueber einige *Derivate von Dithymyltrichloräthan.* (Journ. Chem. Soc. **31.** 1877. 1. 262; C.-Bl. 1877. 245.)

L. Claisen, Untersuchungen über *organische Säurecyanide*: 1. Mitth.: Ueber das *Verhalten des Cyanbenzoyls gegen Salzsäure.* Cyanbenzoyl wurde nach der von Liebig und Wöhler angegebenen und von Strecker genauer beschriebenen Methode durch Destillation von Benzoylchlorid mit Cyanquecksilber dargestellt. Es wurde dann mit dem 2½ fachen Volum rauchender Salzsäure von 1,20 spec. Gew. in Röhren eingeschlossen und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Erst im Verlaufe mehrerer Tage löst sich das Cyanid allmälig auf, während die Flüssigkeit eine Anfangs schwach, später intensiv gelbliche Färbung annimmt. Noch bevor aber die Lösung vollständig ist, beginnt die Ausscheidung von Salmiak und später auch die eines gelben schweren Oeles. Nach 8tägigem Stehen wurden die Röhren zuletzt im Wasserbade bis auf 70° erwärmt, der Inhalt mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand, ein Syrup von gelblicher Farbe, wurde in kohlensaurem Kali gelöst, diese Lösung erst für sich, dann nach dem Zusatze von Salzsäure, mit Aether ausgeschüttelt und dieser letztere ätherische Auszug verdunstet. Die so erhaltene dickölige Säure erstarrte im Exsiccator zu einer strahlig- oder prismatisch-krystallinischen Masse; durch sorgfältiges Abpressen von anhaftendem Oele befreit und durch längeres Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, lieferte sie bei der Analyse Zahlen, die hinlänglich mit der Formel $C_8H_6O_3$ übereinstimmen. Die neue Säure schmilzt bei 65—66°; beim Erhitzen im Reagircylinder siedet sie zum Theil anscheinend ohne Zersetzung, zum Theil unter Zerfallen in CO_2 und Benzaldehyd. In Wasser ist sie ungemein leicht löslich; die Lösung entwickelt beim Kochen keinen Geruch nach Bittermandelöl. Durch diesen Versuch ist also dargethan, dass man auch von einem Säurecyanide zu einer Säure mit demselben Kohlenstoffgehalte übergehen kann. Vf. beabsichtigt zunächst den ganzen Verlauf dieser Zersetzung des Cyanbenzoyls mit Salzsäure in seinen einzelnen Zwischenstadien zu verfolgen, andererseits das Verhalten der neuen Säure genauer zu studiren, um zu entscheiden, ob ihr in der That die vermuthete Constitution einer Ketons., $C_6H_5.CO.COOH$, u. der Charakter einer aromatischen Brenztraubensäure (Phenylglyoxalsäure, Benzoylameisensäure) zukommen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 429.)

P. Claesson, Ueber *Aethylmerkaptan* und dessen Verbindungen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 193; C.-Bl. 1876. 214.)

Hannimann, Ueber *Dimethylanilin.* Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Dimethylanilin entsteht das leicht krystallisirende Dithiodimethylanilin

$S_2 < \begin{matrix} C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_6H_4-N(CH_3)_2 \end{matrix}$ eine nahezu indifferente Verbindung. Zinntetrachlorid giebt mit Dimethylanilin nur ein Additionsproduct von der Formel $2[C_6H_5.N(CH_3)_2HCl]SnCl_4$. (Ber. Chem. Ges. **10.** 4 3.)

W. Michler, Ueber die *Einwirkung des Henry'schen Aethyloxalsäurechlorides auf Dimethylanilin.* Hierdurch erhielt Vf. den Aethyläther einer *Dimethylamidophenoxalsäure* von der Formel $C_6H_4N(CH_3)_2-CO-COOC_2H_5$. (Demnach würde der zur Zeit unbekannten Phenoxalsäure die Formel $C_6H_5-CO-COOH$ zukommen.) Dieser interessante Körper, dessen Constitutionsschema in nächster Beziehung zu der von Kekulé aufgestellten Formel der Isatinsäure steht, wird einem eingehenden Studium unterworfen. Untersuchungen über das Verhalten des Henry'schen Chlorides zu dem Dimethylanilin analogen Verbindungen, sowie zu Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Zinkstaub sind im Gange. (Ber. Chem. Ges. **10.** 404.)

Ludw. Wenghöffer, Ueber die *Einwirkung von Sulphurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin.* Aethylschwefelsäurechlorid wirkt auf Anilin nach der Gleichung

$$C_6H_5NH_2 + SO_2(OC_2H_5)Cl = C_6H_4(NH_2)(SO_2.HO) + C_2H_5Cl$$

ein. Es entstehen also Aethylchlorid und Sulphanilsäure. Vielleicht entsteht in erster Linie der Sulphanilsäureäther, der dann bei der Heftigkeit der Statt findenden Reaction sofort mit Salzsäure in die freie Sulphanilsäure und Chloräthyl zerfällt. — Vf. liess ferner Sulphurylchlorid auf Acetanilid einwirken und erhielt eine Reaction nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N.H(C_2H_3O) + SO_2Cl_2 = C_6H_7NSO_3 + 2HCl.$$

Um die in dem hierbei entstandenen Körper noch vorhandene Acetylgruppe zu isoliren, wurde derselbe mit alkoholischer Kalilauge behandelt, wodurch man in der That eine Verbindung von der Formel $C_6H_5NSO_3$ erhielt. Vf. ist gegenwärtig damit beschäftigt, die Constitution derselben festzustellen. — Endlich liess Vf. auf Acetanilid Aethylschwefelsäurechlorid einwirken und erhielt eine Reaction nach der Gleichung

$$2C_6H_4.NH(C_2H_3O) + SO_2(OC_2H_5)Cl = C_{16}H_{16}N_2SO_4 + C_2H_5Cl + H_2O.$$

Auch für diesen neuen Gegenstand soll die Constitution durch weitere Versuche festgestellt werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 441.)

E. v. Sommaruga und **E. Reichardt**, Ueber die *Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 432.)

F. Schwarzer, Ueber einige *Halogenderivate des Anthracens.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 376.)

N. Zinin, Ueber das *Isolepiden.* (Bull. de l'acad. de St. Pétersb. **23.** 79; C.-Bl. 1877. 167.)

T. L. Phipson, Ueber die *Phosphorescenz organischer Körper.* Veranlasst durch die Mittheilung von Radziszewski (S. 166) erinnert Verf. daran, dass er im J. 1875 unter dem Titel „über das *Noctilucin*, das phosphorescirende Princip der leuchtenden Thiere" (1876. 86) eine Arbeit veröffentlicht hat, in der er sich bestrebte, die wahre Natur des Noctilucins, dessen Existenz er seit dem Jahre 1860 annimmt, zu erkennen. (C. r. **84.** 539.)

C. E. Groves und **J. Stenhouse**, Ueber das *Gardenin.* Das Gardenin wurde im J. 1856 von Stenhouse in dem sog. Dekamaligummi (1856. 415), einer indischen Drogue aufgefunden. Die Vff. sind jetzt in den Besitz grösserer Mengen des Harzes gelangt u. haben daraus das Gardenin extrahirt. Dasselbe bildet dunkelgelbe Krystallnadeln, welche bei 164° schmelzen und die Zusammensetzung $C_5H_5O_2$ haben. In Eisessig gelöst und vorsichtig mit kalter Salpetersäure behandelt geht es in eine rothe krystallinische Substanz über, welche bei 236° schmilzt, in langen Nadeln krystallisirt, in Wasser ganz und in Alkohol fast unlöslich ist, sich dagegen in verdünnten alkalischen Laugen löst und daraus durch Säuren wieder abgeschieden werden kann. Diese Verbindung nennen die Vff. vorläufig *Gardeninsäure.* (Chem. N. **35.** 122.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Grandeau und **A. Bouton**, Studien über die *Mistel.* In Fortsetzung ihrer Versuche (S. 168) zeigen die Vff., dass die näheren organischen Bestandtheile verschiedener Misteln, je nachdem sie auf der einen oder anderen Baumart gewachsen sind, eben solche Unterschiede zeigen, wie die Zusammensetzung der Aschen. Folgendes sind die Resultate:

	Weide			Eiche			Cornelkirsche			Birne		
	Zweige	Blätter	Früchte	Zweige	Blätter	Früchte	Zweige	Blätter	Früchte	Zweige	Blätter	Früchte
Wasser	41,45	43,93	—	45,20	49,43	74,81	54,60	58,83	76,13	52,89	53,40	77,50
Trockensubstanz	58,52	56,07	—	54,80	50,57	25,19	45,40	41,17	23,87	47,20	46,60	22,50
	100,00	100,00	—	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
100 Theile der Trockensubstanz enthalten:												
Asche	6,94	10,16	—	4,65	7,80	5,80	6,00	8,48	4,78	5,02	6,30	5,34
Proteïnstoffe	12,23	16,45	—	20,40	25,66	10,40	7,25	15,13	5,92	9,86	13,02	6,71
Fette	7,60	5,90	—	5,68	6,00		5,06	5,84		5,49	6,13	
Stickstofffr. Sub.	48,33	48,19	—	46,47	39,94	83,80	51,64	50,35	89,30	52,08	53,20	87,95
Rohfaser	24,90	19,30	—	22,80	20,60		30,05	20,20		27,55	21,35	
	100,00	100,00	—	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
$\frac{Nh}{Nl}$ =	1	1	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	4,16	3,29		2,56	1,79	8,05	7,82	3,71	15,08	5,84	4,56	13,11

(C. r. **84**. 500.)

7. Analytische Chemie.

R. Popper, Ueber die *quantitative Bestimmung von Niederschlägen* ohne Auswaschen und Trocknen derselben. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 157.)

F. A. Flückiger, Praktische Notizen über das *Drehungsvermögen ätherischer Oele.* Vf. stellt eine Reihe historischer Notizen zusammen, welche sich auf den praktischen Werth der Rotationsbestimmungen zur Prüfung ätherischer Oele beziehen. Es ergiebt sich aus denselben Folgendes: 1. Unter den Gemengtheilen ätherischer Oele giebt es sowohl drehende als nicht drehende. 2. Das Drehungsvermögen eines Oeles ist die Resultante der Drehkraft seiner einzelnen Bestandtheile. 3. Da diese letzteren in wechselndem Verhältnisse im Oele vorhanden sind, so liegt darin ein erster Grund, weswegen ein und dasselbe Oel nicht immer gleiches Drehungsvermögen äussern kann. 4. Ein zweiter Grund ist darin zu suchen, dass auch ein einzelnes chemisches Individuum von bestimmter Zusammensetzung, z. B. das Molekül $C_{10}H_{16}$, bei längerer Aufbewahrung chemischen Veränderungen (Aufnahme von O oder OH_2) unterliegen kann, welche sich auch auf die optischen Eigenschaften erstrecken. 5. Drittens wird die Drehung ferner beeinflusst durch die Qualität u. die Quantität von Substanzen, welche selbst ohne Wirkung auf die Polarisationsebene sind. 6. Viertens wird man denselben Einfluss auch zu gewärtigen haben, wenn es sich um Gemenge handelt, worin mehrere optisch wirksame Substanzen vorhanden sind. Wie ungemein verwickelt sich diese Eigenschaften gestalten können und in ätherischen Oelen sicherlich gestalten müssen, leuchtet ein, wenn wir etwa von folgenden Ueberlegungen ausgehen. *A* sei ein optisch unwirksames Stearopten, aufgelöst in *B*, einem links drehenden Tereben und begleitet von *C*, einem daraus vielleicht durch Oxydation hervorgegangenen Oele, das rechts dreht. In erster Linie wird die Drehung des rohen Oeles abhängen von dem relativen Verhältnisse zwischen *B* und *C*; sollte *C* weit höher sieden als *B*, so wird schon ein etwas verschiedener Gang der Destillation grosse Verschiedenheiten im Oele einer u. derselben Pflanze herbeiführen können. Weiterhin fragt sich, ob nicht die Gegenwart von *A*, ganz abgesehen von der reinen Thatsache der Verdünnung auf die optischen Eigenschaften von *B* und *C* einwirkt. 7. Erscheint somit die Drehkraft eines Oeles als Resultante verschiedener zusammenwirkender Kräfte, so ist ferner zu bedenken, dass selbst diese Resultante nach Satz 4 nicht als unveränderlich gelten kann. 8. Bei denjenigen Oelen, deren Hauptbestandtheil optisch unwirksam ist und bei den ganz unwirksamen, welche oben namhaft gemacht werden, könnte aus den dargelegten Gründen doch nur mit Vorsicht auf völlige Echtheit geschlossen werden, wenn sie keine oder nur sehr geringe Drehkraft äussern. Die Bestimmung des Drehungsvermögens der ätherischen Oele scheint hiernach nur eine untergeordnete praktische Bedeutung beanspruchen zu dürfen. Im Vereine mit anderen Eigenschaften mag sie z. B. dazu verwerthet werden, etwa die Identität einer Oelsorte mit einer anderen zu prüfen. (Arch. Pharm. [3] **10**. 193.)

M. Simpson und **C. O' Keeffe**, Ueber die *Bestimmung des Harnstoffes durch Hypobromite.* Die Vff. beschreiben einen Apparat für diesen Zweck, der indess für Untersuchungen in Krankenhäusern nicht so praktisch zu sein scheint wie der neuerlich von Dupré (S. 263) beschriebene. (Chem. N. **35**. 122.)

A. Houzeau, *Verbesserung einiger analytischen Methoden*, welche in agriculturchemischen und meteorologischen Stationen Anwendung finden. 1. Theil: *Ammonimetrie.* Vf. benutzt zur Erkennung und Bestimmung des Ammoniaks das beständige weinrothe Lackmus, von dem er schon bei seinen ozonometrischen Messungen einen ausgedehnten Gebrauch gemacht hat. Dieses Lackmus wird durch Alkalien gebläut und in Berührung mit Säuren hellroth. Seine Empfindlichkeit ist sehr gross. Der Versuch, zeigt dass es direct und mit Genauigkeit noch freies Ammoniak in einem Wasser anzeigt, welches im Liter nur 0,5, ja selbst 0,25 Mgrm. davon enthält. Die Methode ist folgende. Man condensirt nach bekannten Methoden das kaustische Ammoniak in einer geringen Menge, z. B. in 1 Decilit., Wasser und setzt demselben einen Tropfen weinrothes Lackmus hinzu Bleibt die Farbe ungeändert, so ist dies ein Beweis, dass in dem Wasser kein Ammoniak oder doch nicht mehr als 0,025 Mgrm. enthalten sein können. Uebersteigt der Ammoniakgehalt diese Grenze, so wird das Lackmus sogleich blau. Man kann es nun in derselben Flüssigkeit sogleich direct mittels der titrirten Säure bestimmen und benutzt als Index das Wiederauftreten der weinrothen Färbung. Die Säure, welche Vf. zur Bestimmung so kleiner Mengen Ammoniak anwendet, ist so titrirt, dass 1 C.-C. 0,1 Mgr. Ammoniak entspricht. Vf. giebt mehrere Belege, welche die Genauigkeit der Methode darthun. (C. r. **84**. 550.)

S. Kern, Neue Methode zur *Bestimmung des Chromgehaltes im Chromeisenstein.* Das Verfahren von Klark, welches auf der Ueberführung des Chromoxydes in Chromsäure und dem Titriren der letzteren mit Eisenoxydulsalzen beruht, liefert zwar sehr genaue Resultate, ist aber, wegen ihrer Umständlichkeit für die Technik unbequem. Vf. empfiehlt deshalb ein neues, auf der Unlöslichkeit des wasserfreien Chromoxydes in concentrirter Salzsäure gegründetes Verfahren; 0,5 Grm. des gepulverten und ausgewaschenen Minerales werden mit saurem schwefelsauren Kalium geschmolzen; die Schmelze wird gepulvert und in Salpetersäure, unter Hinzusetzen geringer Quantitäten chlorsauren Kalis, gelöst. Die Lösung wird von der Kieselsäure abfiltrirt und aus dem Filtrat Eisen und Chrom durch Schwefelammonium ausgefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet, geglüht, gepulvert und mit concentrirter Salzsäure behandelt. Das rückständige Chromoxyd wird abfiltrirt, gelinde geglüht und gewogen. Diese Methode, welche besonders bei chromreichen Mineralien gute Dienste leistet, ist für technische Zwecke vollkommen genügend. (Ber. Chem. Ges. **10**. 413.)

M. P. Muir, Ueber *volumetrische Bestimmung des Wismuths.* Die früher von ihm beschriebene Methode (1876. 619.) ändert Vf. jetzt dahin ab, dass er die saure Lösung von Wismuthhydrat mit überschüssigem Natriumacetat fällt, den Niederschlag in einem geringen Ueberschusse von Essigsäure löst und mit einer Normallösung von Kaliumdichromat titrirt. (Chem. N. **35**. 122.)

J. Löwenthal, Ueber *Cochenilleprüfung.* (Ztschr. anal. Chem. **16**. 179.)

8. Technische Chemie.

Schuster und **Baer**, *Patent-Petroleumlampe*: Zu haben in der Lampen- und Bronzewaarenfabrik in Berlin, S. Prinzessinnenstr. 8 (Pol. J. **223**. 490.)

J. Pattinson, Ueber die *Ablagerung von Kohlenstoff und anderen Körpern aus Hohofengasen.* (Pol. J. **223**. 473.)

Lamy, Bericht über die *Destillations- und Rectificationsapparate* von D. Savalle fils et Co. in Paris. (Pol. J. **223**. 615.)

L. Liebermann, *Nachweis von Fuchsin im Weine.* Fuchsinlösungen geben im Spectrum einen sehr intensiven charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen 130 und 138 (wenn die Natronlinie auf 120 eingestellt ist), also zwischen D und E, näher zu E, zwischen gelb und grün. Vf. hat Fuchsin in weissen und rothen Weinen gelöst und gefunden, dass dasselbe bei einer Verdünnung von 1 : 5 000 noch nachgewiesen werden kann. — H. W. Vogel weist bereits in seiner letzten Abhandlung über Weinfälschung (S. 152) auf diesen Absorptionsstreifen zwischen D und E hin. Vf. bemerkt, dass er seine Versuche schon vor vielen Monaten gemacht habe, und steht darum nicht an, auf diese Methode nochmals aufmerksam zu machen. (Wien. Anz. 1877. 43.)

Ueber einige der Fundamentalgrössen der Thermochemie.

von

BERTHELOT.

Die vorliegende Untersuchung behandelt die Wärmetönung bei der Bildung der schwefligen Säure und der Verbindungen des Broms und Jods mit Wasserstoff und Sauerstoff.

1. *Schwefelige Säure.* — Die Verbrennungswärme des Schwefels kommt bei der thermischen Bildung der Sauerstoffsäuren des Schwefels und deren Salze in Betracht. Obgleich zu wiederholten Malen bestimmt, ist sie doch noch nicht genau bekannt. Denn die Zahlen der verschiedenen Beobachter, bezogen auf 16 Grm. Schwefel sind sehr abweichend: DULONG fand +41,6, HESS 41, ANDREWS +36 9, FAVRE u. SILBERMANN +35,6 für den oktaëdrischen Schwefel. Die letztgenannten Autoren schreiben diese Differenzen der Bildung von Schwefelsäureanhydrid zu, eine Meinung, welche dem Vf. Anfangs zweifelhaft erschien wegen der grossen Menge Anhydrid, deren Bildung sie voraussetzt; denn die bei der Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäuranhydrid $SO_2 + O = SO_3$ entwickelte Wärme ist 17,2, also noch nicht die Hälfte der bei der Entstehung der schwefligen Säure frei werdenden. Allein diese Annahme scheint doch nicht ohne Begründung, wenn man erwägt, dass bei Anwesenheit einer wenn auch geringen Menge Feuchtigkeit sogleich Schwefelsäurehydrat entsteht, wobei etwa die doppelte Wärmemenge frei wird als bei der Bildung der schwefligen Säure. Vf. hat deshalb neue Untersuchungen angestellt. Zur Verbrennung wurde ein dünnwandiges, sehr leichtes Glasgefäss angewendet, welches einen beträchtlichen Cubikinhalt hatte und so eingerichtet war, dass man den Gang der Verbrennung genau beobachten und namentlich darauf das Augenmerk richten konnte, ob sich etwa Spuren von Schwefel oder Schwefelsäure innerhalb des Gefässes verdichten; letzteres tritt in der That immer ein, sobald der Sauerstoff, den man zur Verbrennung anwendet, nicht absolut trocken ist. Zur Verbrennung wurde reiner oktaëdrischer Schwefel genommen, der nicht die geringste Spur von Asche hinterliess. Vor dem Versuche wurde er in einem kleinen Porcellantiegel gewogen und man sah darauf, dass er bis zum letzten Körnchen verbrannte; eine unvollkommene Verbrennung liefert unrichtige Zahlen. Zur Controle versuchte man auch die schweflige Säure zu wiegen, indem man sie in einer Liebig'schen Röhre auffing, allein hierdurch wurde der Gang der Verbrennung ein unregelmässiger. Nachdem durch einige Versuche festgestellt war, dass das Gewicht des Schwefels mit dem der schwefligen Säure auf etwa 0,01 übereinstimmte, beschränkte man sich darauf, blos den Schwefel zu wägen.

Die schweflige Säure wurde durch ein ausserhalb des Laboratoriums befindliches Rohr geleitet. Die Verbrennung erfolgte durch einen kleinen Splitter Holzkohle, der ungefähr 2 Mgrm. wog; derselbe wurde zum Glühen erhitzt und durch ein weites sogleich wieder zu verschliessendes Rohr in den Tiegel geworfen, der im Innern der Verbrennungskammer hing. Unter genauer Regulirung des Sauerstoffstromes vollzog sich die Verbrennung sehr gut. Sie dauerte bei den einzelnen Versuchen zwischen 10 und 12 Minuten und die Erhitzung des Calorimeters setzte sich dann noch 4 bis 5 Min. fort. Folgende Zahlen wurden erhalten:

0,867 Grm.	Schwefel	verbrannt	geben auf 16 Grm.	berechnet	+ 34,57 Cal.
0,826	„	„	„		+ 34,54 „
0,901	„	„	„		+ 34,39 „
0,860	„	„	„		+ 34,70 „
				Mittel	+ 34,55 „

Diese Zahl ist kleiner als alle von den früheren Beobachtern erhaltenen; Vf. erklärt dies zum Theil dadurch, dass er ein genaueres Verfahren zur Anbringung der für die Abkühlung nöthigen Correctionen angewendet hat (Ann. Chim. Phys. [4] **29**. 157. 158).

Diese Correctionen wurden in jedem Falle durch besonders bestimmte Zahlenwerthe ausgeführt und nicht mit Hülfe ein für alle Mal bestimmter Coëfficienten. Die Grösse der Correction beträgt etwa 4—5 p. c. der erhaltenen Gesammtwerthe. Die Differenz zwischen den Zahlen des Vfs. und denen seiner Vorgänger kann aber zum Theil auch daher rühren, dass bei seinen Versuchen nur eine sehr geringe Menge Schwefelsäureanhydrid entstanden ist; die Entstehung desselben ganz zu vermeiden, ist ihm ebenso wenig wie Jenen gelungen. Der wahre Werth der Wärmetönung liegt also noch unter +34,55. Der unlösliche Schwefel (aus Schwefelblumen) giebt genau dieselbe Zahl, da seine Umwandlung in oktaëdrischen Schwefel weder Wärme entwickelt noch absorbirt (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 462).

Legt man hiernach für die folgende Gleichung

(1) $S + O_2 = SO_2$ Gas . . . . . +34,55

zu Grunde, so lässt sich die Bildung der Schwefelsäure und der Sulphate berechnen. Die thermische Bildung der Schwefelsäure leitet sich aus folgenden Angaben ab, welche Vf. für genau hält:

$S + O_2 = SO_2$ Gas	+34,55	(Berthelot)
SO_2 Gas + Wasser = SO_2 gelöst	+ 3,85	(Favre, Thomsen)
SO_2 gel. + Cl Gas + $2HO = SO_3,HO$ verdünnt	+36,39	(Thomsen)
$H + Cl = HCl$ verdünnt	+39,3	(Thomsen)
$H + O = HO$	+34,5	(Mittel der verschiedenen Autoren.)

Hieraus leitet sich ab:

SO_2 gelöst + O + HO + Wasser = SO_3,HO verdünnt	+32,15
SO_2 Gas + O + HO + Wasser = SO_3,HO verdünnt	+36,0
$S + O_3 + HO$ + Wasser = SO_3,HO verdünnt	+70,5

Ferner hat man:

SO_3 + Wasser = SO_3,HO verdünnt	+18,7	(Berthelot)
SO_3HO rein + Wasser = SO_3,HO verdünnt . . .	+ 8,5	(versch. Aut.)

und hieraus berechnet sich:

(2)	$S + O_3 = SO_3$ Anhydrid	+51,8
(3)	$SO_2 + O = SO_3$ „	+17,2
(4)	$S + O_3 + HO = SO_3,HO$	+62,0
(5)	$S + O_4 + H = SO_4H$	+96,5

Endlich ergiebt sich auf Grund verschiedener Daten, welche Vf. übergeht:

$S + O_4 + K = SO_4K$ fest	+171,1
$S + O_4 + Na = SO_4Na$	+163,2
$S + O_4 + Pb = SO_4Pb$	+107,0
$S + O_4 + Zn = SO_4Zn$	+116,7
$S + O_4 + Cu = SO_4Cu$	+ 91,4
etc. etc.	

2. *Bromwasserstoffsäure.* — Die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure wurde zuerst von Favre u. Silbermann abgeleitet und zwar aus der Wärme, welche sich entwickelt, wenn man das Brom des Bromkaliums durch Chlor substituirt; man erhält dann

H + Br flüssig + Wasser = HBr verdünnt . . . . . +28,4

Thomsen hat genau dieselbe Zahl gefunden.

Indem Vf. Brom in Kalilauge löste, das Product durch schwefelige Säure bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Salzsäure reducirte, erhielt er für die Verbindung der Bromwasserstoffsäure eine etwas grössere Zahl, nämlich +29,8. Obgleich dieses Resultat durch Vereinigung mehrerer aufeinander folgenden Versuche gewonnen wurde, muss man doch annehmen, dass bei der Reaction von Chlor auf Bromkalium irgend eine secundäre Reaction Statt findet, welche man übersehen hat. In der That wird bei diesem Versuche das Brom nicht direct und in Substanz abgeschieden, sondern bleibt gelöst, so dass das Gewicht desselben nicht unmittelbar und unter den Bedingungen des calorimetrischen Versuches selbst gefunden werden kann. Man bestimmt es durch eine darauf folgende Analyse, bei welcher gewisse Umwandlungen möglich sind. Vf. hat daher den synthetischen Weg vorgezogen, indem er ein bestimmtes Gewicht reines Brom in dem geschlossenen Gefässe des Calorimeters in verdünnter schwefeliger Säure löste:

13,752 Grm. Brom geben für 1 Aeq. = 80 Grm. Br		+27,7 Cal.	bei 13°
3,675	„ „	+27,2 „	„ 14,6°
5,653	„ „	+26,7 „	„ 15°
		Mittel +27,2 Cal.	

Diese Zahl entspricht der Gleichung

SO_2 gelöst + Br flüssig + 2 HO = SO_3,HO verdünnt + HBr verdünnt.

Hieraus berechnet sich mit Hülfe der Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure (aus den Elementen) und der Schwefelsäure (aus Chlor und schwefeliger Säure), welche oben angeführt sind:

(1) H + Br flüssig + Wasser = HBr gelöst . . . . . +29,5

eine Zahl, welche Vf. für genauer als die aus den früheren Versuchen abgeleiteten hält, weil hier der Anfangs- und der Endzustand genau bestimmt sind.

Weiter berechnet sich

(2) H + Br Gas + Wasser = HBr verdünnt . . . . . +33,1

eine Zahl, die nur um 6 Einheiten kleiner ist als die für die Bildung der gelösten Chlorwasserstoffsäure aus gasförmigem Chlor u. Wasserstoff. Vf. fand früher (Ann. Chim. Phys. [4] 4. 477)

HBr Gas + Wasser = HBr verdünnt . . . . . +20,0.

Hieraus folgt:

(3) H + Br flüssig = HBr Gas . . . . . + 9,5
H + Br fest = HBr Gas . . . . . + 9,4
H + Br Gas = HBr Gas . . . . . +13,5.

3. *Jodwasserstoffsäure.* — Favre und Silbermann haben die Bildungswärme der Jodwasserstoffsäure aus der Wärmemenge berechnet, welche entwickelt wird, wenn man Jod aus dem Jodkalium durch Chlor fällt:

H + J fest + Wasser = HJ verdünnt . . . . . +15,0.

Thomsen hat auf dieselbe Weise +13,2 gefunden.

Vf. hat diese Zahlen durch einen synthetischen Versuch controlirt, indem er Jod in schwefeliger Säure auflöste. Es wurden jedes Mal 12,7 Grm. Jod angewendet.

SO_2 verdünnt + J fest + 2 HO = SO_3HO verd. + HJ verd. +10,9.

Diese Zahl wurde erhalten, indem man eine grosse Menge schwefeliger Säure anwendete. Als man bei einem anderen Versuche nur einen kaum wahrnehmbaren Ueberschuss anwandte, erhielt man +11,2, eine Zahl, welche weniger exact erscheint, weil die Flüssigkeit etwas gefärbt war. Mit Hülfe der Zahl +10,9 berechnet sich

(1) H + J fest + Wasser = HJ verdünnt . . . . . +13,2,

also dieselbe Zahl, welche Th. auf anderem Wege erhalten hat.

Diese Uebereinstimmung zwischen dem synthetischen und dem analytischen Versuche erklärt sich leicht dadurch, dass beim letzteren das Jod nicht gelöst bleibt und folglich nicht so zu secundären Reactionen geneigt ist wie das Brom; es schlägt sich vielmehr in festem Zustande und fast vollständig nieder. Hieraus leitet sich die Zahl:

(2) H + J Gas + Wasser = HJ verdünnt . . . . . +18,8

ab, welche fast die Hälfte eines intermediären Werthes zwischen den Bildungswärmen der gelösten Chlor- und Bromwasserstoffsäure aus den Elementen ist. Endlich erhält man:

(3) H + J fest = HJ Gas . . . . . — 6,4
H + J flüssig = HJ Gas . . . . . — 4,5
H + J Gas = HJ Gas . . . . . — 0,8

Die Zahlen, welche die thermische Bildung der drei Wasserstoffsäuren aus ihren Elementen darstellen, sind also:

+22,0 (H + Cl Gas), +13,5 (H + Br Gas) und —0,8 (H — J Gas).

4. *Bromsäure.* — Reines bromsaures Kalium wurde durch schwefelige Säure reducirt bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Salzsäure.

Hierbei ergab sich:

BrO_6K + Wasser (50 Thle.) bei 11° . . . . . — 9,85
(1) Br flüssig + O_5 + HO + Wasser = BrO_5HO verdünnt . . —24,8

Thomsen erhielt, indem er dieselbe Säure durch Zinnchlorür reducirte, —21,8. Substituirt man aber bei der Berechnung seiner Versuche die Zahl +38,5, welche Vf. für genauer hält als +38,0, die Vf. für die höhere Chlorirung des Zinnchlorürs in Anwendung gebracht hat (Ann. Chim. Phys. [5] 5. 330. 331), so gelangt man ebenfalls zu der Zahl —24,8. Hieraus berechnet sich

(2) Br Gas + O_5 + HO + Wasser = BrO_5,HO verdünnt . . . —21,1,

eine Zahl, die fast doppelt so gross ist als die bei der Bildung der Chlorsäure absorbirte Wärme (—12,0).

Man erhält ferner für die Bromsäure und für gelöste Bromate

BrO_5HO verdünnt = HBr verdünnt + O_6 . . . . . +15,5
BrO_6K fest = KBr fest + O_6 . . . . . +11,1.

Werthe, welche den für die gelöste Chlorsäure (+16,8) und für das feste Kaliumchlorat (+11,0) erhaltenen fast gleichkommen.

5. *Unterbromige Säure.* — Die Hypobromite bilden sich leicht durch Einwirkung von Brom auf gelöste Alkalien. Vf. fand bei Gegenwart von überschüssigem Alkali:

NaO (1 Aeq. = 3 Lit.) + Br (14,318 Grm. u. 3,365 Grm.) bei 9° +6,0
KO (1 Aeq. = 4 Lit.) + Br (1,801 Grm. u. 5,734 Grm.) bei 11° +5,95
BaO (1 Aeq. = 6 Lit.) + Br (12,096 Grm. u. 12,339 Grm.) bei 13° +5,7

Nimmt man an, dass die verdünnte unterbromige Säure bei ihrer Verbindung mit Basen dieselbe Menge entwickelt wie die unterchlorige Säure, nämlich +9,5, so ergiebt sich aus den obigen Zahlen:

(1) Br flüssig + O + Wasser = BrO verdünnt . . . . . —6,7
(2) Br Gas + O + Wasser = BrO verdünnt . . . . . —3,0,

also nahezu dieselbe Zahl wie für die Bildung der unterchlorigen Säure (—2,9).

Ehe Vf. diese Vergleichungen weiter fortsetzt, erscheint es nöthig, zuerst die thermische Bildung der Sauerstoffverbindungen des Jodes zu studiren. (C. r. **84.** 674.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den inneren Zustand und die latente Wärme der Dämpfe, von P. C. Puschl. In dieser Abhandlung wird jene für gesättigte Dämpfe thatsächlich geltende Gleichung, auf welcher als einer Consequenz des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie die allgemeine Annahme desselben vorzüglich beruht, auf eine von diesem Satze unabhängige Weise entwickelt. Es wird ferner gezeigt, dass, wenn ein Gemenge von Dampf und Flüssigkeit einen Kreisprocess in der Art durchmacht, dass man selbes zuerst sich bei constanter Temperatur ausdehnen lässt, dann bei constantem Volumen erwärmt, hierauf bei der so erhöhten Temperatur auf sein Anfangsvolumen zusammendrückt und nun bei diesem zu der Anfangstemperatur erkalten lässt, die im Ganzen verbrauchte äussere Arbeit nicht das Aequivalent der gewonnenen Wärme, sondern grösser ist; es ist also schliesslich eine innere Arbeit gewonnen, welche dann in irgend einer noch unbekannten Form, ähnlich wie die erzeugte Wärme, nach aussen abgeflossen sein muss und deren Betrag für Wasser und dessen Dampf aus den bezüglichen Regnault'schen Beobachtungsdaten folgt. Mit Hülfe der betreffenden Formeln kann der Gang der beiden das Volumen des Wasserdampfes unter dem äusseren Drucke bestimmenden Kräfte für das Intervall von 0° bis 200°C. festgestellt werden. Die so erhaltenen Resultate weichen völlig von allem sonst angenommenen ab und entsprechen den vom Vf. schon früher in dieser Hinsicht geäusserten Anschauungen. Den Gang der Function $\frac{pv}{t}$ (wo p der Druck, v das Volumen u. t die absolute Temperatur für gesättigten Wasserdampf ist) betreffend, ergiebt sich, dass dieselbe bei abnehmender Temperatur und Dichtigkeit keineswegs ohne Ende fort sich einem Grenzwerthe nähernd wächst, sondern bei einer gewissen, dem Gefrierpunkte des Wassers nahen Temperatur ein Maximum erreicht und dann abnimmt. Entfernt man den Dampf von der Sättigung durch Ausdehnung bei constanter Temperatur, so wächst bei den gewöhnlichen Temperaturen das Product pv zuerst, wird bei einem gewissen Verdünnungsgrade ein Maximum und nimmt dann ab, wogegen bei sehr niedrigen Temperaturen u. entsprechend geringen Dichtigkeiten eine solche Abnahme schon von der Sättigung aus Statt findet. Sehr verdünnter Wasserdampf wird also vom Mariotte'schen Gesetze im entgegengesetzten Sinne, als Dämpfe und Gase gewöhnlich thun, abweichen und sich demnach in dieser Hinsicht verhalten, wie nach Mendelejeff's Versuchen sehr verdünnte atmosphärische Luft. (Wien. Anz. 1877. 91.)

Jodschwefelsaures Chiniodin als Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Chinins, von de Vrij. Man bereitet das Reagens in folgender Weise: Zwei Theile schwefelsaures Chiniodin (sog. amorphes schwefels. Chinin) werden in 8 Thln. Wasser gelöst, das 5 p. c. Schwefelsäure enthält. Zu dieser klaren Lösung fügt man langsam unter Umrühren eine Lösung von 1 Thl. Jod und 2 Thln. Jodkalium in 100 Thln. Wasser. Dadurch entsteht ein orangegelber flockiger Niederschlag, der beim gelinden Erwärmen harzartig zusammenbäckt. Man giesst ab, wäscht mit warmem Wasser und trocknet im Wasserbade. Ein Theil des Rückstandes wird in 6 Thln. warmem Alkohol von 92—94° gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich etwas ab; die klare überstehende Flüssigkeit wird im Wasserbade eingedampft und der Rückstand in 5 Thln. kaltem Alkohol gelöst, wobei wieder etwas zurückbleibt. Die gewonnene Lösung bildet das Reagens. Um den Gehalt des Chinins in einem Gemenge von Chinaalkaloiden zu bestimmen, löst man 1 Thl. des letzteren in 20 Thln Alkohol von 90—92 p. c., welcher 1,6 p. c. Schwefelsäure enthält, und fällt durch tropfenweises Hinzufügen des obigen Reagens aus einer Pipette, bis die überstehende Flüssigkeit durch Gelbfärbung einen geringen Ueberschuss des Fällungsmittels anzeigt. Man erhitzt das Gefäss mit dem Inhalte im Wasserbade bis zum beginnenden Kochen und filtrirt nach dem Erkalten auf einem kleinen Filter. Der Niederschlag wird mit einer gesättigten Lösung von jodschwefels. Chinin in Alkohol gewaschen, zwischen Uhrgläsern getrocknet und gewogen. Der Umstand, dass das jodschwefelsaure Chinin in Alkohol zwar schwer, doch nicht ganz unlöslich ist, sowie dass beim Auswaschen mit der Lösung von jodschwefelsaurem Chinin etwas von diesem in dem Niederschlage zurückbleibt, macht eine Correction des Gewichtes nöthig, die eben durch das Löslichkeitsverhältniss des jodschwefelsauren Salzes bestimmt ist. Ein Theil des jodschwefelsauren Niederschlages entspricht 0,5519 wasserfreiem oder 0,7345 schwefelsaurem Chinin. (Pharm. J. and Transact. 1875. 461; Arch. Pharm. [3] **10.** 72.)

Die Krystalloide und Colloide des Honigs, von E. Dietrich. Der für analytische Zwecke gebräuchliche Dialysator ist zur Aufnahme grösserer Quantitäten Substanz wenig geeignet, um so mehr der künstliche Darm aus Pergamentpapier (Chem. und Papierfabr. von E. Dietrich in Helfenberg bei Dresden). Vf. brachte deshalb in einen solchen von 25 Mmtr. Durchmesser im drei-

fachen Gewichte Wasser gelösten Honig, hing den gefüllten Darm in U-Form in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder u. überliess ihn 72 St. bei einer Durchschnittstemperatur von 17°C. der Ruhe. Das den Darm umgebende Wasser hatte sich in dieser Zeit blass gelblich gefärbt und ergab abgedampft 50 p. c. der verwendeten Rohsubstanz Krystalloide, d. h. einen goldklaren wenig gefärbten Honig, den zu krystallisiren trotz wiederholten Auflösens in reinem Weingeiste zwar nicht gelang, der aber einen so feinen Geschmack und Blumengeruch, besonders der Rapsblüthe besass, dass Vf. sich nicht erinnert, einen so feinen Honig jemals unter den Händen gehabt zu haben. Die im Darme befindlichen Colloide waren dagegen, trotzdem die verwendete Honiglösung filtrirt war, stark mit Schleimflocken untermischt, der Abdampfrückstand ohne jedes an Honig erinnernde Aroma und von fadem süsslichen Geschmacke. Wäre der Verlust an Colloiden nicht so gross, so würde sich das Reinigen des Honigs durch Dialyse empfehlen lassen; wenigstens würde ein Product geschaffen, dem bei der Verwendung zu eleganten Mode-Medicamenten jede andere Honigsorte nachstehen müsste. (Ind.-Bl. 14 12.)

Ueber Kunstbutter, von R. Godeffroy. Da dieselbe gegenwärtig vielfach zur Verfälschung der echten Butter benutzt wird, so ist es wichtig, beide sicher zu unterscheiden. Nach Boussingault beträgt der Wassergehalt einer richtig bereiteten, gut gewaschenen und getrockneten Kunstbutter 13—14 p. c., während er bei der gewöhnlichen (Pariser) Marktbutter bis zu 18 und selbst bis zu 24 p. c. steigt. Moser fand den Wassergehalt der Kunstbutter mit 6,4 p. c. und den der (Wiener) Marktbutter mit 14,9—20,1 p. c. Was die in Aether unlösliche käsige Materie betrifft, so fand B. in reiner Butter 3,13 p. c., während er aus Kunstbutter nur 1,2 p. c. erhalten konnte. Für den Schmelzpunkt der künstlichen Butter fand Moser 28°C., für den der echten Butter 33—36°C.; er glaubt auch in der Bestimmung des Schmelzpunktes ein Mittel gefunden zu haben, durch welches man im Stande wäre, die künstliche Butter von der echten rasch und ohne besondere Umständlichkeiten zu unterscheiden. Für die Unterscheidung der echten und künstlichen Butter ist demnach die Schmelzpunktsbestimmung ein gewiss nicht zu unterschätzendes Mittel; anders verhält es sich aber bei der Erkennung der Verfälschung echter Butter mit künstlicher. Für letztere ist bis jetzt kein sicheres und leicht auszuführendes Mittel gefunden worden. Wohl haben Arthur Angell und J. W. Gatehouse (Chem. techn. Repert. 1875. 188) einige Anleitungen zur Untersuchung der Butter gegeben, allein sie sind theils zu umständlich, theils ungenügend. O. Kunstmann (1875. 286) empfiehlt die zu untersuchende Butter in ein 3 Mmtr. breites Dochtstückchen einsaugen zu lassen, letzteres anzuzünden, nach 1—2 Min. die Flammen auszulöschen und die dann aus den Dochten aufsteigenden Dämpfe auf ihren Geruch zu prüfen. Man erkenne es sofort, ob die Butter rein oder verfälscht sei, nur bei einer mit Schweinefett verfälschten Butter sei der Geruch des sich entwickelnden Dampfes weniger intensiv. Dies sind, kurz zusammengefasst, die wenigen Versuche, welche bis jetzt zur Erkennung der Verfälschung der Butter bekannt sind. (Arch. Pharm. [3] 10. 146.)

Technische Notizen.

Selbstentzündungen fettiger Woll- etc. Abgänge, von J. J. Colemann. Vf. hat von Neuen Versuche, wie sie früher J. Galletly (1873. 543) angestellt hat, ausgeführt und dieselben auf Abfälle von Baumwolle, Leinen, Jute und Wolle ausgedehnt, die mit den in der Industrie gewöhnlich verwendeten Oelen getränkt waren. Von den öligen Abfällen wurde jedes Mal etwa eine Hand voll in einen Weissblechkasten von 18 Cmtr. Seitenlänge gebracht, der doppelten Boden besass und durch Dampf derart erwärmt wurde, dass die Temperatur im Innern auf ca. 82°C. stieg. An einem Thermometer, dessen Kugel in die Abfälle eingesteckt war, während das Rohr durch eine Oeffnung des Kastens nach aussen reichte, konnte die Temperatur abgelesen werden. Es ergab sich nun, dass 1. jedes pflanzliche und thierische Oel unter den angegebenen Verhältnissen sich nach wenigen Stunden unvermeidlich entzündet. Baumwollabfälle brennen dabei bei Luftzutritt lebhaft und mit Flamme, während Wollabfälle sich in eine schwarze kohlige Masse verwandeln. 2. Mineralisches Schmieröl verzögert die Selbstentzündung thierischer und pflanzlicher Oele, wenn es denselben in kleinen Mengen zugesetzt ist, und verhindert dieselbe vollständig, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist. Das angewendete Schmieröl (aus der Paraffin- und Mineralölfabrik von Young in Glasgow) war das in England zum Einölen der Spindeln gewöhnlich angewendete; sein spec. Gew. betrug 0,800 bei 15°C. Die Coleman'schen Versuche beweisen wiederum, wie gefährlich es ist, ölige Abfälle von Faserstoffen an einem warmen Orte, z. B. in der Nähe eines Dampfleitungsrohres oder direct der Sonne ausgesetzt, liegen zu lassen, falls ihnen nicht Mineralöl zugesetzt worden ist. Die Hauptresultate der Versuche stellen wir in Folgendem zusammen:

	entzündeten sich nach	bei einer Temperatur von
Baumwollabfälle, getränkt mit Wallfischthran	3 Stdn.	165°C.
Olivenöl	4 „	177 „
Olivenöl und 20 p. c. Mineralöl	8 „	177 „
Oliven- und Mineralöl zu gleichen Theilen nach 26 Stdn. unverändert, Temperat. nach 12 Stdn. 95°C.		
Wollabfälle, getränkt mit Seehundsthran	3 „	194 „
Wallfischthran	3 „	188 „
Baumwollsamenöl	5 „	178 „
Olivenöl	7 „	177 „
raff. Rüböl	6 „	177 „
rohem Rüböl	8 „	63 „
Baumwollsamenöl mit 20 p. c. Mineralöl	nach 26 Stdn. unveränd.	
Seehundsthran und Mineralöl zu gleichen Theilen	nach 26 Stdn. unveränd.	
Oliven- und Mineralöl zu gleichen Theilen	nach 26 Stdn. unveränd.	
Juteabfälle, getränkt mit Wallfischthran	8 Stdn.	180°C.
Wallfischthran und Mineralöl zu gleichen Theilen nach 26 Stunden unveränd.		

(Must.-Ztg. **26.** 52.)

Die Zusammensetzung des Flugstaubes aus Hohöfen und Flammöfen, von Bl. Reitton. Vf. giebt eine Zusammenstellung der Resultate von Versuchen, die er 3 bis 4 Jahre fortgesetzt hat.

	I. Staub vom Hohofen	II. Staub vom Puddelofen	III. Staub vom Schweissofen
Eisenoxydul	1,51	3,08	1,18
Eisenoxyd	20,21	33,29	41,00
Thonerde	6,57	12,89	7,54
Kalk	3,98	0,48	0,61
Magnesia	0,69	0,09	0,19
Manganoxydul	1,66	0,39	0,12
Zinkoxyd	2,84	—	—
Kupferoxyd	0,06	—	—
Kieselsäure	36,00	40,69	38,99
Schwefelsäure	7,55	1,05	0,43
Phosphorsäure	0,94	3,55	2,98
Arseniksäure	0,38	—	—
Antimonsäure	Spur	—	—
Chloreisen	0,03	—	—
Cyan	0,09	—	—
Ammoniak	Spur	—	—
Kali mit etwas Natron	16,61	—	—
Kohlensäure	0,59	—	—
Alkalien, Sonstiges u. Verlust	0,29	4,49	6,96
	100,00	100,00	100,00
Metallisches Eisen	15,31	25,70	29,64
Phosphor	0,41	1,55	1,30
Der Phosphorgehalt beträgt auf 100 p. c. Eisen	2,67	6,03	4,72

(Engin. and Min. J. **22**; B.- und Hüttenm.-Ztg. **35.** 437.)

Darstellung von Zinnober, von A. M. Clark. (Engl. Pat.) Quecksilberoxyd wird in der Kälte und unter Ausschluss von Licht in einer wässerigen Lösung eines unterschwefligsauren Salzes gelöst, der Lösung ein wenig Salmiak zugesetzt und die Mischung bis zum Niederfallen des rothen Schwefelquecksilbers erwärmt. Der Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Natron und schliesslich mit Salpetersäure gewaschen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 224.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 21. **Chemisches Central-Blatt.** 23. Mai. 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

H. Jüptner v. Jonstorff, Notizen über *Molecularumlagerungen.* Vf. besitzt seit dem Jahre 1869, d. i. seit 8 Jahren Jod, das in einem Glasfläschchen verwahrt in einem Kasten aufbewahrt wurde und in dieser Zeit nur Temperaturschwankungen von ungefähr 0—24° C. ausgesetzt war. In der Zwischenzeit sind nun die Krystalle desselben, die 1869 sehr klein waren (sie hatten ca. 2—3 Mmtr. im Durchmesser) bedeutend gewachsen (der Durchmesser beträgt gegenwärtig 4—5 Mmtr.). 2. Im Jahre 1868, also vor neun Jahren, erhielt er eine Flasche mit ca. 30 Grm. vollkommen reinem rothen Phosphor. Derselbe wurde unter Wasser aufbewahrt, denselben Bedingungen ausgesetzt wie oben das Jod. Vor Kurzem nun bemerkte er in der Masse desselben lichte Körperchen, die sich bei der näheren Untersuchung als die krystallinische Modification des Phosphors auswiesen.

In beiden Fällen haben daher moleculare Umlagerungen Statt gefunden: Beim Jod durch Verflüchtigung und nachfolgende Condensation auf den vorhandenen grösseren Krystallindividuen dieselben vergrössernd, beim Phosphor aber durch den, man möchte sagen den Phosphormolekülen angeborenen, Krystallisationstrieb die amorphe Modification in die krystallinische zurück verwandelnd. Von den so entstandenen Phosphorkrystallen verdient noch erwähnt zu werden, dass dieselben, besonders die kleineren, unter dem Mikroskope betrachtet, vollkommen ausgebildet erscheinen. (Wien. Anz. 1877. 44.)

Alex. Naumann, Ueber *Zersetzung von geschmolzenem krystallisirten Kalialaun* bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren. Die (näher beschriebenen) Versuche des Vfs. ergeben, dass krystallisirter Kalialaun in einem verschlossenen Gefässe bei 100° nach dem Schmelzen sich allmälig dissociirt, indem er zunächst nach und nach Krystallwasser abgiebt unter Ausscheidung der wahrscheinlich wasserfreien Verbindung in fester Form, wie bereits vor einigen Jahren gelegentlich mitgetheilt wurde (Alex. Naumann, über Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg 1872. 48; Jahresber. 1872. 241), und dass sodann in dem flüssigen Theile unter Einwirkung des frei gewordenen Wassers sich auch eine basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser abscheidet, entsprechend den über Zersetzung von Kalialaunlösungen bei 100° bereits mitgetheilten Untersuchungsergebnissen (1876. 145). (Ber. Chem. Ges. 10. 456.)

4. Organische Chemie.

F. Fittica, *Synthese von Nitrosäuren.* Nitrosäuren erhält man, wenn man Aethylnitrat auf in Schwefelsäure gelöste Säuren, Säurechloride oder Aldehyde tröpfelt. Auf diese Weise wurden aus der Zimmtsäure zwei Nitrosäuren, aus Benzoylchlorid Nitrobenzoësäure (s. S. 324) gewonnen. Wenn man Benzaldehyd mit conc. Schwefelsäure mischt und Aethylnitrat zufliessen lässt, so erhält man durch Wasser ein Oel, welches nach der Reinigung durch Oxydation mittels Chromsäuremischung Nitrobenzoësäure (die vierte Modification ders. s. S. 324) giebt. (Ber. Chem. Ges. 10. 489.)

C. O. Cech und **P. Schwebel**, Zur Kenntniss der *Dichloressigsäure*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 288.)

O. Wallach, Bemerkung zu vorstehender Notiz. (Ber. Chem. Ges. **10.** 477.)

C. Hell und **A. Waldbauer**, Ueber die *Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Monobromisobuttersäure*. Hierbei entsteht *Aethoxyisobuttersäure*, $(CH_3)_2C(OC_2H_5).COOH$. Dieselbe bildet eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem, ätherischem Geruche und scharfem, brennendem Geschmacke. Spec. Gew. 1,0211 bei 0° und 1,0101 bei 16°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in kaltem, leichter in heissem Wasser und bildet meist leicht lösliche und leicht krystallisirbare Salze. (Ber. Chem. Ges. **10.** 448.)

C. Hell und **E. Medinger**, Ueber die Oxydation der im Rohpetroleum enthaltenen Säure $C_{11}H_{20}O_2$. Diese früher (1874. 674) bereits angezeigte Säure haben die Vff. jetzt in grösserer Quantität und im Zustande der Reinheit erhalten u. ihre Oxydation durch Chromsäuremischung und Salpetersäure ausgeführt. Hierbei tritt ausser Essigsäure noch eine Säure auf, welche ein Silbersalz mit ca. 40,5 p. c. Silber giebt; dies würde sehr nahe dem Silbergehalte des nonylsauren Silbers (40,75) entsprechen. Es ist noch nicht möglich gewesen, über die Natur dieser letzteren Säure genauere Aufschlüsse zu erhalten. Es wäre auch möglich, dass dieselbe nicht Nonylsäure, $C_9H_{18}O_2$, sondern eine wasserstoffärmere, $C_9H_{16}O_2$, wäre. (Ber. Chem. Ges. **10.** 451.)

R. Fittig und **A. Isenbeck**, Ueber die *Additionsproducte der Angelicasäure u. Tiglinsäure*. Beide geben mit Brom in Schwefelkohlenstoff ein und dasselbe feste Dibromid, welches bei 83—83,5° schmilzt. Die Angelicasäure giebt ausserdem noch ein flüssiges Additionsproduct, dessen Natur erst festzustellen ist. Mit Bromwasserstoff verbinden sich beide Säuren bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls direct und geben ein identisches einfach gebromtes Product. (Ber. Chem. Ges. **10.** 515.)

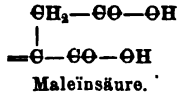
R. Fittig und **J. Köbig**, Ueber die *Säuren im Römisch-Chamillenöle*. Eine frühere Untersuchung von Fittig und Kopp (1876. 706) hat als Bestandtheile des Römisch-Chamillenöles zwei schön krystallisirende Säuren, Angelicasäure und Tiglinsäure, ergeben. Durch die vorliegende Untersuchung wird dargethan, dass ausserdem auch noch Isobuttersäure und Methakrylsäure darin vorkommen. Andere Säuren und namentlich Valeriansäure konnten nicht nachgewiesen werden. Demarçay hat in der auf S. 20 citirten Abhandlung eine Beobachtung mitgetheilt, dass die Angelicasäure durch Einwirkung von Wärme oder conc. Schwefelsäure in die isomere Tiglinsäure übergeht und daraus geschlossen, dass im Römisch-Chamillenöle nur Angelicasäure enthalten und Tiglinsäure erst durch die fractionirte Destillation gebildet worden sei. Die Thatsache der Umwandlung wird von den Vff. bestätigt, dagegen beweisen sie allerdings durch neue Versuche das Vorkommen der Tiglinsäure im Römisch-Chamillenöle. (Ber. Chem. Ges. **10.** 513.)

Ed. Bohlig, *Neue Bereitungsweise reiner Oxalsäure*. Oxals. Kali wird in bekannter Weise durch Erhitzen von Sägespänen mit Kalilauge dargestellt. Die Lauge hat eine Concentration von 36° B. Sobald sie zum Sieden erhitzt ist, werden so lange Sägespäne eingetragen, bis sie sich verdickt. Dann erhitzt man 2—2½ Stndn. lang, entfernt hierauf die Wärmequelle und lässt die Masse etwas abkühlen. Man giesst nunmehr so viel Wasser in die noch heisse Masse, dass die Lösung 40° B. zeigt u. lässt erkalten, nachdem Alles gleichmässig umgerührt ist. Die Ausbeute an oxals. Kali, welches in Lauge von 40° B. völlig unlöslich ist, ist ganz bedeutend. Um aus dem so gewonnenen gut ausgewaschenen und umkrystallisirten Salze die reine Oxalsäure darzustellen, wird es in viel heissem Wasser gelöst und nach dem Klären mit Chlormagnesiumlösung oder einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia (Rückstände der Sodawasser-Fabriken) ausgefällt. Die gut ausgewaschene oxalsaure Magnesia wird in einem Holzbottiche mittels Dampfrohr erhitzt und conc. Salzsäure bis zur völligen Lösung zugesetzt. Die geklärte Lösung wird heiss in Thongefässe abgezogen und nach dem Erkalten schiesst dann die Oxalsäure in reinen Krystallen an, welche nach dem Waschen und einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein werden. Es wird auf diese Weise auf kürzestem und billigstem Wege und ohne jeden nutzlosen Rückstand Oxalsäure gewonnen. (Bayr. Ind.- und Gew.-Bl. 1877. 6; Pol. Notizbl. **32.** 86.)

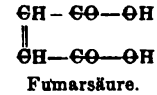
E. Reboul und **E. Bourgoin**, *Transformation der normalen Brenzweinsäure in Dibrombrenzweinsäure und Dibrombernsteinsäure*. Die Einwirkung des Broms auf normale Brenzweinsäure im Verhältnisse von 2 Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren ist ziemlich verwickelt; sie variirt übrigens mit der Temperatur und auch mit der Menge des Wassers, welches sich an der Reaction betheiligt. Wenn man in einem geschlossenen Gefässe 8,5 Grm. normale Brenzweinsäure mit 21 Grm. Brom und 10 C.-C. Wasser auf 145° erhitzt, so wird das Brom in weniger als 2 Stdn. vollständig absorbirt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Bromwasserstoffsäure und ausserdem gleiche Volumen Kohlensäure u. Kohlenoxyd. Beim Eindampfen färbt sich die wässerige Flüssigkeit stark roth, doch gelingt es nicht, daraus irgend eine bestimmte Verbindung abzusondern. Dieser Versuch zeigt, dass die normale Brenzweinsäure durch Brom lebhaft angegriffen wird und dass ihre Beständigkeit diesem Reagens gegenüber weit geringer ist als die der Bernsteinsäure. Wenn man den Versuch

bei 118—120 wiederholt, so bedarf es 9 Stdn. Zeit, damit das Brom verschwindet Es entweichen dabei Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure. Innerhalb der Röhre scheiden sich schon beim Abkühlen Krystalle ab, welche wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether sind; beim Erwärmen schmelzen dieselben nicht. Bei 200° verändern sie sich etwas und oberhalb dieser Temperatur zersetzen sie sich vollständig und hinterlassen keinen Rückstand. Kurz sie besitzen die Eigenschaften der *Dibrombernsteinsäure*, womit auch die Analysen übereinstimmen. Die Entstehung dieser Säure aus normaler Brenzweinsäure ist von Interesse; sie zeigt, dass zwischen der letzteren und der Bernsteinsäure eine sehr nahe Beziehung herrscht und bestätigt die von dem einen der Vff. früher ausgesprochene Meinung, dass beide Säuren in Wahrheit homolog sind. Was den Mechanismus der Reaction anbetrifft, so wird wahrscheinlich zuerst Dibrombrenzweinsäure entstehen, welche durch weiter oxydirende Wirkung des Broms bei Gegenwart von Wasser sich in Dibrombernsteinsäure, Kohlensäure und Wasser spaltet. Ein von den Vff. näher beschriebener Versuch, durch welchen es gelang, die Dibrombrenzweinsäure zu isoliren, mag dieser Ansicht als Stütze dienen. (C. r. **84.** 556.)

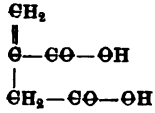
R. Fittig und **A. Landolt**, Ueber die *Beziehungen zwischen Fumarsäure und Maleïnsäure und zwischen Citraconsäure und Mesaconsäure.* Die Vff. kommen für diese Säuren zur Aufstellung folgender Formeln:



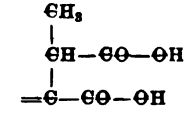
Maleïnsäure.



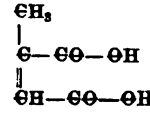
Fumarsäure.



Isaconsäure.



Citraconsäure.



Mesaconsäure.

(Ber. Chem. Ges. **10.** 516.)

P. Champion und **H. Pellet**, Ueber die *Zusammensetzung der Schiessbaumwolle.* Die Vff. haben auf die Bemerkungen von Abel (S. 84) hin eine neue Probe Schiessbaumwolle analysirt und darin 1 p. c. unveränderte Cellulose, 6 p. c. Dinitrocellulose und 93 p. c. eines Productes gefunden, dessen Zusammensetzung wiederum der Pentanitrocellulose entspricht. (C. r. **84.** 609.)

Alfr. Thomas, Ueber die *Metabromsulphobenzolsäure.* (Ann. Chem. **186.** 123; C.-Bl. 1877. 135.)

H. Limpricht, Ueber die *Einwirkung des Broms auf sulphobenzols. und metabromsulphobenzols. Silber.* (Ann. Chem. **186.** 134; C.-Bl. 1877. 134.)

C. Goslich, Ueber eine *neue Dibromsulphobenzolsäure.* (Ann. Chem. **186.** 148; C.-Bl. 1877. 148.)

K. Zulkowsky, Ueber die *Bestandtheile des Corallins.* Vf. theilt Versuche mit, welche zu folgenden Ergebnissen führen: 1. Das nach Kolbe und Schmitt dargestellte Corallin ist der Hauptsache nach ein Gemenge zweier Substanzen, von denen die eine ein krystallisirbarer metallglänzender, unter dem Namen *Rosolsäure* bekannter Körper ist. 2. Der zweite Gemengtheil stellt eine blassrothe harzartige Masse dar, welche vorläufig als *Pseudorosolsäure* bezeichnet werden mag, und welche durch Oxydation in einen dunkelrothen Körper umgewandelt wird. 3. Die Pseudorosolsäure oder das Oxydationsproduct derselben ist allem Anscheine nach identisch mit jener Substanz, welche kürzlich Liebermann und Schwarzer (1876. 565) aus Salicylaldehyd erhalten haben. (Ber. Chem. Ges. **10.** 460.)

A. Etard, Ueber das *Nitrotoluchinon* und die *Chloranilsäure.* Das Nitrotoluol wird durch Chlorochromsäure leicht oxydirt und in diesem Falle wird die Gruppe CH_3 nicht wie beim Toluol in die Aldehydgruppe COH umgewandelt. In der That erhält man statt Nitrobenzaldehyd Nitrotoluchinon: Gelbbraune, stark glänzende Krystalle, welche bei 237° schmelzen, doch schon vorher sublimiren. Bei der Oxydation des Nitrotoluols entwickelt sich ausser Chlorwasserstoffsäure auch *Ozon* in hinreichender Menge, um Silber rasch zu schwärzen. Diese Ozonbildung, welche auch bei anderen aromatischen Verbindungen, z. B. beim Bromtoluol und Paradibrombenzol beobachtet wird, scheint constant zu sein, wenn die Temperatur nicht sehr hoch ist. Das Ozon, welches man gewöhnlich als ein Condensationsproduct des Sauerstoffs betrachtet, wird auf chemischem Wege durch höhere Oxyde erzeugt, in denen der Sauerstoff wenig beständig und so zu sagen angehäuft und an sich selbst gebunden ist, wie in dem BaO_2 und $Mn_2O_7K_2$. Die Chlorochromsäure gehört auch zu diesen Oxydationsmitteln. Mit Paradibrombenzol giebt sie *Chloranilsäure.* Das Natronsalz derselben, $C_6Cl_2\text{-}O_2\text{-}(ONa)_2$, welches schon früher beschrieben ist, rührt in diesem Falle von einem Parabromdichlorchinon durch Substitution von $2ONa$ für Br_2 im ursprünglichen

Paradibrombenzol her. Bei der Einwirkung der Chlorochromsäure auf Toluol entsteht, wie erwähnt, Benzaldehyd und Benzylchlorid. Letzteres ist, wie sich Vf. überzeugt hat, nur ein Uebergangsproduct und lässt sich durch hinreichende Mengen Chlorochromsäure ganz in Benzaldehyd verwandeln. Hiernach verläuft die Reaction nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5-CH_3 + Cl_2 = C_6H_5-CH_2Cl + HCl;\ C_6H_5-CH_2Cl + O = C_6H_5-COH + HCl.$$

Carstanjen, welcher vor einigen Jahren (1870. 506.) Chlorochromsäure auf Toluol einwirken liess, erhielt durch noch weiter gehende Oxydation des Aldehyds Benzoësäure und nahm an, dass zuerst Benzoylchlorid, C_6H_5-COCl, entsteht, welches sich dann mit dem bei der Reaction vorhandenen Eisessig in Acetylbenzoylanhydrid, $C_6H_5-CO-O-CO-CH_3$, umwandelt, woraus dann schliesslich Benzoësäure entsteht. Dieses Resultat und diese Erklärung entsprechen nach dem Vf. nicht dem wahren Vorgange und sind durch die Anwendung von Eisessig bedingt. Denn die Essigsäure, welche Vf. gegenüber dem Chromsäurereagens als wirkungslos betrachtet, wird nach Verlauf einiger Stunden angegriffen, wobei unter Entwicklung von Chlor Acetochromate entstehen. Durch die Entwicklung von Chlor erklärt es sich auch, dass Carstanjen mit Benzol Trichlorchinon anstatt Chinon erhielt, da letzteres in dem Maasse, wie es sich bildete, sogleich gechlort wurde. Die Lösungsmittel beeinflussen überhaupt die Wirkung der Chlorochromsäure, weil sie durch dieselbe angegriffen werden. Am wenigsten nachtheilig sind noch Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chloroform und $C_2H_4Cl_2$. — Anthracen und Naphtalin geben mit dem genannten Reagens Chinone, welche sehr schwer von dem begleitenden Chrom zu trennen sind; die eine dieser Verbindungen giebt kleine Mengen Oxyanthrachinon. (C. r. **84**. 611.)

Rich. Godeffroy, *Eigenschaften des Resorcins.* Das Resorcin ist bekanntlich ein Dihydroxylbenzol und zwar, wie Th. Petersen (1875. 308.) angegeben hat, ein 1,3 oder Metadihydroxylbenzol, es hat demnach alle Eigenschaften der Phenole und sollte sich auch gegen chemische Agentien wie letztere verhalten. Eine Eigenschaft der Phenole ist, dass ihr Hydroxylwasserstoff leicht durch Metalle substituirt werden kann, wodurch die sog. Phenylate entstehen; diese sind aber wenig beständig und geben schon beim Erwärmen der Lösung wieder freies Phenol; ebenso werden die Phenylate durch Zusatz irgend einer Säure zersetzt. Das Resorcin scheint nun, wie Vf. gefunden hat, diese allgemeine Eigenschaft der Phenole nicht vollkommen zu theilen. Kocht man nämlich normales chromsaures Kali mit etwas wenig Resorcin, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelroth und man kann leicht mittels der gewöhnlichen Reagentien nachweisen, dass sich dichromsaures Kali gebildet hat. Ob hierbei beide Hydroxylwasserstoffe des Resorcin durch Kalium ersetzt werden, ob daher der hier Satt findende Process folgender Gleichung entspricht, wird eine spätere Untersuchung lehren:

$$C_6H_4{}^{OH}_{OH} + 2\,CrO_4K_2 = (CrO_3)_2OK_2 + C_6H_4{}^{OK}_{OK} + HOH.$$

Kocht man ferner Resorcin mit Ferricyankalium, so entsteht sofort Ferrocyankalium, dessen Bildung man durch die gewöhnlichen Reagentien leicht nachweisen kann. Es fragt sich, wie hier die Reaction verläuft, da eine Ueberführung des rothen Salzes in das gelbe nur durch einen ganz complicirten Process erklärt werden könnte. (Arch. Pharm. [3] **10**. 213.)

H. Hübner und **K. Buchka**, Ueber *Phenoxylsäure.* Durch Erhitzen von Benzoylcyanid in geschlossenen Röhren mit Eisessig, der mit trocknem Salzsäuregase gesättigt war, auf 140° erhielten die Vff. neben Salmiak eine stickstoffhaltige Substanz, welche aus Alkohol oder Essigsäure in gelben Krystallen erhalten werden konnte. Diese Verbindung zersetzt sich mit kochendem Wasser, rascher durch wässrige Lösungen von Alkalien oder Salzsäure, und giebt eine in farblosen Nadeln krystallisirende Säure, welche bei 111° schmilzt, in Wasser leichter löslich ist als Benzoësäure und im Gegensatze zu dieser nicht oder kaum mit Wasserdampf flüchtig ist. Diese Säure, deren Darstellung schon Strecker versucht hat, hat die Zusammensetzung $C_6H_5\,COOOOH$ und bildet ein in farblosen Tafeln krystallisirendes Bleisalz. Bei ihrer Darstellung bemerkt man stets den Geruch nach Benzoylwasserstoff. Sie scheint daher nach der Gleichung $C_6H_5COOOOH = C_6H_5COH + CO_2$ zu zerfallen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 479.)

F. Fittica, Ueber *Nitrobenzoësäuren.* Vf. theilt jetzt die letzten Ergebnisse seiner nun zum definitiven Abschlusse gekommenen Untersuchung über die vier isomeren Nitrobenzoësäuren mit, deren Existenz er bereits im Jahre 1875 (1875. 486.) dargethan hat und die er seitdem durch sorgfältige Wiederholung sowie Ausdehnung seiner Versuche bestätigen konnte. Indem wir darauf verweisen, sei nur erwähnt, dass Vf. trotz der gegen seine Ansichten erhobenen Einsprüche nach wie vor die Existenz einer vierten Nitrobenzoësäure behauptet. (Ber. Chem. Ges. **10**. 481.)

F. Fittica, Ueber *Benzoënitrobenzoësäure.* Der Aether dieser Säure, über deren Entstehung Vf. bereits früher (1876. 566.) berichtet hat, wird erhalten, wenn man 1 Mol. Benzoesäure in wasser- sowie alkoholfreiem Aether löst, die Lösung mit 1 Mol. Aethylnitrat vermischt und diese Mischung in conc. reine, nicht rauchende Schwefelsäure eintröpfelt. Wenn dabei die Temperatur des Reactionsgemisches auf 50° gestiegen ist, so erhält man

sie durch Abkühlen bis zum vollendeten Eintropfen auf diesem Punkte und erwärmt nachher in 50° warmem Wasserbade, um sie stetig zu machen und zwar so lange, bis die Masse beim Abkühlen nicht mehr erstarrt. Darauf giesst man in Wasser, hebt die aufschwimmende ätherische Schicht ab, entfernt davon den Aether, wäscht die so gewonnene ölige oder halbfeste Masse mit kohlensaurem Natron in der Wärme und destillirt das hinterbleibende Oel nach dem Trocknen. Dabei wurden grössere Mengen Benzoësäureäthers (Siedep. 211°) gewonnen. Aus den folgenden von 250 bis 290° siedenden Destillaten schieden sich erhebliche Antheile von bei 41° schmelzendem Nitrobenzoëäther ab, deren Absonderung bei den zwischen 270 u. 285° siedenden Fractionen häufig erst nach einigen Tagen erfolgte. Nach etwa 7—8 Rectificationen gelang es ein zwischen 282 u. 285° siedendes Product zu erhalten, das am besten im luftverdünnten Raume (200 Mmtr. Druck zur völligen Reinigung destillirt wird. Seinem ganzen Verhalten, sowie der Darstellung nach besteht dasselbe aus einer molecularen Verbindung von Benzoëäther und Nitrobenzoëäther $= C_6H_5COOC_2H_5.C_6H_4{}^{NO_2}_{COOC_2H_5}$. Wird dieser Aether mit wässrigem Kali verseift, so entsteht die bei 137° schmelzende und bei 130° erstarrende Benzoënitrobenzoësäure. Eine andere Säure, welche mit der letztgenannten gleichen Schmelz- und Erstarrungspunkt zeigt, erhält man aus Benzoylchlorid und Aethylnitrat. (Ber. Chem. Ges. **10.** 486.)

P. Ph. Bedson, Ueber *zwei isomere Bromnitrophenylessigsäuren*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 530.)

W. F. Hillebrand und **R. Fittig**, Ueber die *Constitution der Chinasäure*. Alle Zersetzungen der Chinasäure zeigen, dass sie ausser der Carboxylgruppe noch alkoholische Hydroxylatome enthält, über deren Anzahl noch keine entscheidenden Versuche vorliegen. Die Vff. haben in den von Hesse beschriebenen Aethyläther der Chinasäure 4 Acetylmoleküle eingeführt und den *Tetracetyl-Chinasäure-Aethyläther*, $C_6H_7(OC_2H_3O)_4—COOC_2H_5$, dargestellt. Hierdurch ist also die Gegenwart von 4 alkoholischen Hydroxylatomen bewiesen. Diese Beobachtung legte nahe zu versuchen, ob die Chinasäure durch Bromwasserstoff in ähnlicher Weise wie die gleichfalls 4 alkoholische Hydroxyle enthaltende Schleimsäure zersetzt werde. Bei 130° bildeten sich der Hauptsache nach Benzoësäure und Protokatechus. und in geringer Menge Parabromphenol, sowie eine braune amorphe Masse. Sieht man von diesen Nebenproducten ab, so hat man für die Reaction folgende Gleichung:

$$2C_6H_7(OH)_4COOH = C_6H_5COOH + C_6H_3(OH)_2— COOH + 6H_2O.$$

Die beiden Säuren entstehen also unter Abspaltung von Wasser. Wie bei der Schleimsäure haben sich von jedem Molekül der Chinasäure 3 Mol. Wasser abgespalten, aber auffälliger Weise ist dadurch keine Oxybenzoësäure, wie man a priori vermuthen sollte, sondern Benzoësäure und eine Dioxybenzoësäure entstanden. Nach diesen Versuchen kann es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Chinasäure die einbasisch-fünfatomige Säure des Hexahydrobenzols ist (Ber. Chem. Ges. **10.** 523.)

W. Lossen, Ueber die *Structurformel des Hydroxylamins und seiner amidartigen Derivate*. 2. Abh. Forts. von 1875. 180. (Ann. Chem. **186.** 1.)

R. Nietzki, Ueber das *Verhalten einiger Anilinderivate beim Durchleiten durch glühende Röhren*. *Dimethylanilindämpfe* geben beim Durchleiten durch glühende Röhren als Hauptproduct Benzonitril; dabei treten Ammoniak, Blausäure und Benzol als Nebenproducte auf. — *Acetanilid* liefert unter gleichen Bedingungen nur Spuren eines nitrilartigen Körpers. Destillirt man das in der Vorlage condensirte Product, so geht Anfangs Blausäure, Benzol und Anilin über, dann folgt zwischen 240 und 300° eine krystallinisch erstarrende Fraction, welche neben unverändertem Acetanilid einen Körper enthält, der bei 233° (uncorr.) schmilzt, mit Salzsäure im geschlossenen Rohre erhitzt Anilin und Kohlensäure giebt, beim Schmelzen mit Phosphorsäureanhydrid den Geruch von Phenylcyanat entwickelt, also alle Eigenschaften des Diphenylharnstoffes zeigt; auch wurde dies durch die Analyse, welche die Formel $(C_6H_5—NH)_2CO$ ergab, bestätigt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 474.)

R. Fittig und **F. Binder**, Ueber die *Additionsproducte der Zimmtsäure*. Die in der früheren Mittheilung (vgl. Fittig 1876. 706) erwähnten Verbindungen: Bromhydrozimmtsäure und Jodhydrozimmtsäure sind, wie eine genauere Untersuchung ergeben hat, identisch mit den Säuren, welche Glaser (1869. 421) durch Einwirkung von Wasserstoffsäure auf die Phenylmilchsäure erhalten hat. Diese Additionsproducte zeigen in mehrfacher Hinsicht ein sehr interessantes Verhalten, worüber sich die Vff. genauer aussprechen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 518.)

R. Fittig und **O. Krafft**, Ueber die *Terakrylsäure*, eine neue, zur Akrylsäurereihe gehörende Säure. Durch Oxydation von Terpin mit saurem chroms. Kalium erhielt Hempel die mit der Terebinsäure homologe Terpenylsäure, $C_9H_{12}O_4 + H_2O$. Dieselbe Säure entsteht, wie Hempel auch bereits fand, in gleicher Weise aus dem Terpentinöle, und nach den Versuchen Krafft's lässt sie sich daraus am leichtesten in grösserer Menge darstellen. Dabei aber entsteht gleichzeitig immer noch Terebinsäure, wonach man vermuthen könnte, dass letztere ein Product der weiteren Oxydation der Terpenylsäure sei. Der Versuch hat aber diese Vermuthung nicht bestätigt. Indess wurde gefunden, dass sich die Terpenyl-

säure beim Erhitzen für sich in eine einbasische, mit der Brenzterebinsäure homologe Säure spaltet, welche die Vff. *Terakrylsäure* nennen. Diese ist eine farblose, eigenthümlich, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 216—218°, in Wasser wenig löslich; die Formel ist $C_7H_{12}O_2$. Sie giebt ein lösliches, gut krystallisirendes Kalksalz u. ein in kaltem Wasser unlösliches Silbersalz, welches aber aus heissem Wasser in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt. — Ausser den beiden genannten Säuren scheint bei der Oxydation des Terpentinöles noch eine dritte sehr schön krystallisirende Säure zu entstehen, die sehr leicht löslich ist und in den Mutterlaugen von der Terpenylsäure bleibt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 521.)

R. Fittig und **E. Sauer**, *Verhalten der Terpene bei der Oxydation mit Salpetersäure und mit Chromsäuremischung.* Das Tereben verhält sich dabei ganz genau so wie das Terpentinöl (s. die vor. Mitth.), aber auch das sorgfältig gereinigte Terpen des Citronenöles, welches bei 176°, also um fast 20° höher als das Terpentinöl siedet, liefert mit beiden Oxydationsmitteln dieselben Producte wie das Terpentinöl. Die Identität der so erhaltenen Terpenylsäure mit der aus Terpentinöl wurde nicht allein durch die Analyse und das chemische Verhalten, sondern auch durch krystallographische Bestimmungen von Groth nachgewiesen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure war relativ mehr Toluylsäure entstanden. (Ber. Chem. Ges. **10**. 522.)

A. Haller, *Einwirkung von Chlorochromsäure auf Anthracen.* 10 Grm. Anthracen wurden in Eisessig gelöst und mit 130 Grm. Chlorochromsäure behandelt. Die Flüssigkeit wurde dann in destillirtes Wasser gegossen und der entstandene gelbe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und ein Theil davon in einer Retorte sublimirt, ein anderer in Alkohol gelöst. Das Sublimat und die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle bilden prächtige Nadeln und besitzen alle Eigenschaften des *Anthrachinons*. Sie sind in conc. Schwefelsäure mit Orangefärbung löslich und werden durch Wasser aus dieser Lösung wieder abgeschieden; mit Kali geschmolzen geben sie eine violette Masse, welche beim Auflösen in Wasser sich theilweise entfärbt und als unverändertes Anthrachinon niederschlägt. Die kalische Lösung mit Salpetersäure angesäuert, filtrirt u. mit Silbernitrat behandelt, giebt keinen Niederschlag von Chlorsilber; das erhaltene Product ist daher chlorfreies reines Anthrachinon. (C. r. **84**. 558.)

A. Rosenstiehl, Ueber die *Constitution des Pseudopurpurins.* Bei Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Farbstoffe des Krapps hat Vf. verschiedene Beobachtungen gemacht, welche geeignet sind, zwar nicht die allgemeinen Schlüsse, die er in seinen früheren Mittheilungen gezogen hatte, wohl aber die Ansichten über die Constitution des Pseudopurpurins zu modificiren. Demnach muss auch die Interpretation der Bildung des Purpurins und des gelben Farbstoffes, welcher dasselbe begleitet, geändert werden. — Schunk und Roemer haben gelegentlich ihrer Mittheilung über *Purpuroxanthincarbonsäure* (S. 293.) einen gelben Farbstoff erwähnt, den sie bei der Reinigung grosser Quantitäten von Purpurin erhielten. Sie betrachten diesen Farbstoff als neu; doch erscheint er in Berücksichtigung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften als identisch mit dem Krapporange von Runge und mit dem Körper, welchen Vf. mit dem Namen ε-Purpurin (S. 53) bezeichnet hat. Diese Untersuchung vervollständigt und berichtigt die des Vf's., welche mit zu wenig Material angestellt werden musste. Schunk und Roemer geben diesem Körper die Formel $C_{15}H_8O_6$, welche Vf. um so lieber annimmt, als alle Metamorphosen des Farbstoffes gut damit übereinstimmen. Die Fundamentalreaction, auf welche die Genannten ihre Formel stützen, ist die Spaltung des Körpers durch Wärme in Purpuroxanthin und Kohlensäure: $C_{15}H_8O_6 = C_{14}H_6O_4 + CO_2$. Sie nehmen an, dass derselbe durch Oxydation einer complexeren, das Purpurin begleitenden Substanz besteht. Vf. aber zeigt in Folgendem, dass er sich durch Reduction des Pseudopurpurins bildet. Nach Schützenberger und Schiffert enthält das Molekül des Pseudopurpurins 2 Sauerstoffatome mehr als das Purpurin: Purpurin, $C_{20}H_{12}O_7$, Pseudopurpurin, $C_{20}H_{12}O_9$. Diese einfache Relation erklärt die von den genannten Chemikern beobachtete Thatsache, dass das Pseudopurpurin durch Sublimation oder durch Einwirkung von Alkohol bei 200° in Purpurin übergeht. Nach Graebe und Liebermann ist das Pseudopurpurin dagegen $C_{14}H_8O_6$ und als ein Tetraoxyanthrachinon zu betrachten, welches ein Sauerstoffatom mehr enthält als das Purpurin. Die Letzteren zeigen bei dieser Gelegenheit, dass die Analysen von Schützenberger und Schiffert ebenso gut mit der Formel $C_{20}H_{12}O_9$ als mit der anderen, $C_{14}H_8O_6$, übereinstimmen. Als später erkannt wurde, dass die Umwandlung des Pseudopurpurins in Purpurin durch Wasser bei 100° und selbst bei niedrigerer Temperatur statthat, interpretirte Vf. diese Reaction, indem er sich auf die obigen Formeln stützte, als eine Reduction, welche unter gleichzeitiger Zerstörung eines Theiles des Pseudopurpurins selbst von Statten gehe; verschiedene secundäre saure krystallisirbare Producte, welche er dabei auftreten sah, dienten dieser Ansicht als Stütze. Wenn diese Ansicht richtig wäre, so müsste Pseudopurpurin aus dem Purpurin durch Oxydation gewonnen werden; Vf. hat die verschiedenartigsten Oxydationsmittel in Anwendung gebracht, ohne das erhoffte Resultat zu erhalten. Neuerlich hat er einen anderen Weg gewählt, indem er das Sulphoderivat des Purpurins darstellte und die verschiedenen bekannten

Methoden zur Substitution der Gruppe $H\Theta$ für $S\Theta_3H$ anwandte. Aber auch so gelang es nicht eine dem Pseudopurpurin ähnliche Verbindung zu erhalten. Vf. unternahm daher eine Untersuchung des Pseudopurpurins ohne dabei von einer vorgefassten Meinung auszugehen. Es wurde in einem geschlossenen mit Gasentwicklungsrohre versehenen Gefässe erhitzt, um es durch den blossen Einfluss von Wärme ohne Intervention irgend eines anderen Körpers in Pupurin zu verwandeln, und hierbei zeigte sich, dass bei 180° eine regelmässige Kohlensäureentwicklung beginnt. Die Kohlensäure wurde quantitativ bestimmt und der dadurch bewirkte Verlust betrug 14,4 p. c., während die Rechnung nach der Formel $\Theta_{15}H_8\Theta_7 = \Theta\Theta_2 + \Theta_{14}H_8\Theta_5$ 14,6 p. c. verlangt. Die procentische Zusammensetzung, welche der hier gewählten Formel entspricht, variirt nicht auffallend von den Analysen Schützenberger's und Schiffert's. Diese Uebereinstimmung berechtigt zu weitergehenden Versuchen, namentlich behufs einer synthetischen Darstellung des Körpers, was sich Vf. vorbehält. Unter der Annahme, dass die Constitution des Pseudopurpurins die oben angegebene ist, existirt zwischen ihm und dem Krapporange dieselbe Relation wie zwischen dem Purpurin und dem Purpuroxanthin:

Pseudopurpurin, $\Theta_{15}H_8\Theta_7 - \Theta = \Theta_{15}H_8\Theta_6$, Krapporange,
Purpurin, $\Theta_{15}H_8\Theta_5 - \Theta = \Theta_{14}H_8\Theta_4$, Purpuroxanthin.

Man kann sich hiernach auch erklären, warum das Pseudopurpurin in alkalischer Lösung selbst bei gewöhnlicher Temperatur in Purpurin übergeht, indem nämlich die Einwirkung des Alkalis darin besteht, ihm die Elemente der Kohlensäure zu entziehen (C. r. **84**. 559.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

M. Traube, Ueber das *Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien.* In dieser Mittheilung, die sich gegen die von Pasteur erhobenen Einwürfe (1875. 185 fg.) richtet, zeigt Vf. durch neue Versuche, dass reine Hefe in einer vollständig sauerstofffreien Nährflüssigkeit, bestehend aus Hefeabkochung und Invertzucker, sich weiter entwickeln und vermehren kann: Es war in den klaren Lösungen nach einiger Zeit immer starke Trübung und Bildung eines beträchtlichen Niederschlages zu bemerken, der sich als Hefe erwies. So ist denn die überraschende und physiologisch höchst bedeutsame Entdeckung Pasteur's, dass es Organismen giebt, die ohne freien Sauerstoff leben können, ohne Zweifel festgestellt. Indess zeigt sich, dass sich nicht alle Nährflüssigkeiten gegenüber der Hefe in gleicher Weise verhalten. In einer mineralischen Nährlösung, die keine Eiweissstoffe, sondern ausser Zucker nur Salze enthielt, und in der bei Luftzutritt die Hefe vortrefflich gedieh, erfuhr bei deren Abschluss eine minimale Hefenaussaat nicht die geringste Vermehrung. Dies ist ein neuer Beweis gegen die Behauptung Pasteur's, dass Hefe den zu ihrer Vermehrung nöthigen Sauerstoff bei Luftabschluss aus dem Zucker beziehen könne. Pasteur war demnach nicht berechtigt, des Vf's. Einwürfe gegen seine Theorie für widerlegt zu erklären. (Ber. chem. Ges. **10**. 510.)

P. Cazeneuve, *Einwirkung von Natriumhydrosulphit auf Hämatin.* Wenn man bei Luftabschluss Zinkspäne und eine Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium miteinander in Berührung lässt, so entsteht bekanntlich Natriumhydrosulphit: Aus $SO(NaOHO)$ wird $S(NaOHO)$, welches wieder zu $SO(NaOHO)$ wird, wenn es mit reducirbaren Körpern zusammenkommt. Kupfersalze werden durch das Hydrosulphit reducirt, Indigo entfärbt und Oxyhämoglobin in Hämoglobin verwandelt. Schützenberger und Risler haben dieses Verhalten bekanntlich zur Bestimmung des Sauerstoffs im Blute benutzt (1873. 287). Eine Bemerkung dieser Chemiker indess ist auffallend, nämlich dass der auf diese Weise bestimmte Sauerstoffgehalt höher ausfällt, als wenn er mit Hülfe von Kohlenoxyd oder mittels der Quecksilberpumpe bestimmt wird. Vf. hat sich gefragt, ob dieses Plus von Sauerstoff nicht vielleicht auf eine Veränderung des Hämoglobins zurückzuführen sei, indem sich dieses unter dem Einflusse des Hydrosulphits selbst reducirt. Man weiss, wie leicht sich das Hämoglobin in Proteinstoffe und Hämatin spaltet. In Berührung mit einem alkalischen Hydrosulphit konnte sich diese Spaltung theilweise vollziehen. Das Hydrosulphit würde dann auf das Hämatin einwirken und dasselbe reduciren. Vf. hat folgende hierauf bezügliche Thatsachen beobachtet Wenn man eine Lösung von Hämatin in ammoniakalischem Wasser mit einigen Tropfen hydroschwefligs. Natrium versetzt, so verschwindet die dichroitische Färbung, welche den alkalischen Hämatinlösungen eigenthümlich ist, und geht in eine zinnoberrothe über, welche nur mit der Farbe der wässrigen Lösungen von Oxyhämoglobin zu vergleichen ist; ferner verschwindet auch der jener Lösung eigenthümliche Absorptionsstreifen und wird durch einen anderen charakteristischen ersetzt. Wenn man die Natriumlinie auf 100 der mikrometrischen Skala des Duboscq'schen Spektroskops stellt, so zeigt sich nach Zusatz des Natriumhydrosulphits zwischen 95 und 160 eine Verdunkelung des Spektrums und über 150° ist die Absorption vollständig. Nur das Roth des Spektrums bleibt völlig erhalten. Innerhalb der dunklen Partie zwischen 95 und 100 unterscheidet man zwei Streifen. Der eine geht von 108—115, der andere weniger deutliche von 121—128. Die normale alkalische Hämatinlösung giebt einen Streifen, welcher von 90 bis 100 geht. Hatte

man nur eine geringe Menge Hydrosulphit zugesetzt und rasch operirt, so lässt sich durch Schütteln an der Luft die dichroitische Färbung und selbst, wenn auch schwach, das Spectralband 90 bis 100 wieder hervorbringen. Im Allgemeinen aber ist die Einwirkung des Hydrosulphits doch so stark, dass jene Färbung nicht wieder erscheint, sondern eine andere rothgelbe Farbe, welche keinen Absorptionsstreifen zeigt. — Diese Beobachtungen können für gerichtlich-chemische Untersuchungen wichtig werden, wenn ein zu untersuchender Blutflecken bereits alt oder verändert ist und keine Hämoglobinreaction im Spektroskop mehr giebt. Man wird dann den Flecken mit heissem ammoniakalischen Wasser behandeln, einen Tropfen Hydrosulphit hinzufügen und spektroskopisch beobachten. Vf. fand, dass eine Spur Hämatin in alkalischer Lösung, welche wegen allzugrosser Verdünnung nur schwer das bekannte Spectrum giebt, sogleich nach Zusatz von Hydrosulphit den Streifen 108—115 zeigt. Wohl zu beachten ist aber hierbei, dass man das Hydrosulphit nicht im Ueberschusse anwenden darf, weil dann die Lösungen sich trüben und eine flockige gefärbte Substanz absetzen, welche jedenfalls ein noch weiter fortgeschrittenes Reductionsproduct ist. Vf. bemerkt, dass das hier Mitgetheilte mit den Beobachtungen von Stokes (1865, 412) im Einklang stehe. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 258.)

E. Mylius, Ueber das *künstliche Senföl des Handels.* Vf. hat zwei Proben künstlicher Senföle, das eine von Heine u. Co., das andere von Schimmel u. Co., beide in Leipzig, untersucht. Die Proben besassen eine bräunliche Farbe, welche hinreichend stark war, um auch den Senfspiritus zu färben, und einen keineswegs reinen Senfölgeruch. Beim Heine'schen Präparate war der Nebengeruch nicht allzusehr auffallend und konnte dasselbe zur Darstellung von Senfspiritus benutzt werden, obwohl Vf. von weiterer Verwendung zu diesem Zwecke in der Folge absehen will. Die andere Probe wurde nach einer näher beschriebenen Methode analysirt und darin 0,02 p. c. Blausäure, 0,8 Schwefelkohlenstoff, 92,2 Allylsenföl, 4,0 Polysulphide, wahrscheinlich Allyltrisulphid, und 3,0 p. c. unzersetzt nicht flüchtige stickstoffhaltige Schwefelkörper gefunden. Diese Untersuchung erklärt genügend, warum dieses künstliche Senföl sowohl im Geruche als auch in anderen Beziehungen von dem natürlichen wesentlich abweicht. Eine frühere Untersuchung des künstlichen Senföles, ausgeführt von Schacht, hatte eine nachtheilige Abweichung der Eigenschaften nicht ergeben; wahrscheinlich lag eine bessere Qualität vor, oder Schacht's Versuche sind nur mit kleineren Mengen Substanz angestellt worden. Vf. ist überzeugt, dass man bei Verarbeitung von 8—10 Kilo Senföl noch eine weit grössere Anzahl von fremden Beimengungen auffinden wird, als er bei 1 Kilo, das er zu seinen Versuchen benutzte, nachweisen konnte. Für praktische Zwecke bedarf es aber einer eingehenderen Untersuchung nicht, und Vf. glaubt zu dem Ausspruche berechtigt zu sein: Das künstliche Senföl des Handels ist keine einheitliche Substanz, und wenn sie auch als in Betracht kommenden wirksamen Bestandtheil nur Allylsenföl enthält, so ist seine Verwendung zu pharmaceutischen Zwecken nicht unbedingt zu empfehlen. Allein ebenso wenig ist es unbedingt zu verwerfen, vielmehr kann man mit Recht die Erwartung hegen, dass, wenn die Fabrikanten ihrem Producte eine bessere, übrigens leicht ausführbare Reinigung angedeihen lassen und es möglich ist, trotzdem den Preis unter dem des natürlichen Senföles zu halten, das jetzt nur zu wohl berechtigte Misstrauen schwinden wird. (Arch. Pharm. [3] **10.** 207.)

7. Analytische Chemie.

C. Holthof, Zur *Bestimmung des Phosphors in Eisenerzen.* (Ztschr. analyt. Chem. **16.** 189.)

G. Ph. Schweder, Modification der *Plattner'schen Kobalt- und Nickelprobe bei kupferhaltigen Substanzen.* Bekanntlich giebt die dokimastische Probe von Nickel u. Kobalt nach Plattner, so vorzüglich sie sonst ist, bei Gegenwart von Kupfer keine guten Resultate. Man scheidet daher wohl jetzt allgemein das Kupfer auf nassem Wege, indem man das Probirgut löst, nach Verjagung aller Salpetersäure mit Schwefelwasserstoff oder metallischem Eisen (nicht mit Zink und ohne zu erwärmen) das Kupfer fällt, filtrirt, das Filtrat mit Salpetersäure erhitzt, um das Eisenoxydul zu Oxyd umzuwandeln, dann mit Aetzalkali die Oxyde des Eisens, Nickels, Kobaltes etc. heiss ausfällt, filtrirt, und den ausgewaschenen Niederschlag getrocknet nach Plattner weiter verarbeitet. Hierbei ergiebt nun die Ausfällung des Kupfers auf elektrolytischem Wege sehr wesentliche Vortheile, indem man keine Filtration nöthig hat und das Eisen als Oxyd in Lösung bleibt. Es darf natürlich keine Weinsäure in der Lösung sein, die Luckner als Zusatz bei der elektrolytischen Kupferbestimmung empfiehlt, da dieselbe die nachherige Ausfällung der Oxyde zum Theil verhindern würde. Ist nun viel Eisen im Probirgute, wie dies bei dem hauptsächlichsten Erze für die Nickelgewinnung, dem nickelhaltigen Magnetkies und Schwefelkies und den ersten daraus fallenden Hüttenproducten der Fall ist, so bleiben diese Manipulationen trotzdem umständlich, namentlich das Filtriren und Auswaschen der mit Aetzkali gefällten Oxyde. Vf. hat nun ein für die Praxis vollständig genügendes Resultat erhalten, wenn er in einer Portion Probirgut das Kupfer elektrolytisch bestimmte, dann eine neue Portion direct nach

Plattner behandelte, den erhaltenen Arsen-Regulus auswog, Arsenkupfer als Cu_6As in Abrechnung brachte und aus der Differenz das Ni + Co bestimmte, wobei man das Kobalt durch Verschlacken desselben auch noch bestimmen kann. Vf. erläutert diese Methode durch ein Beispiel und giebt verschiedene Belege. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **36**. 88.)

Fr. Hofmeister, Ueber einige *Reactionen der Amidosäuren*. In dieser Mittheilung vergleicht Vf. das Verhalten von Glycin, Sarkosin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Asparagin und Taurin gegen gewisse Reagentien mit dem verwandter stickstoffhaltiger Substanzen und zeigt, dass diesen Amidosäuren mit Ausnahme des Taurins eine Anzahl Reactionen gemeinsam zukommt, die somit als Gruppenreactionen zu ihrem Nachweise verwerthet werden können. (Wien. Anz. 1877. 59.)

Gust. Merz, Ueber die *Ermittelung des Säuregehaltes der fetten Oele*. Diese Mittheilungen, auf deren Einzelheiten wir verweisen, sollen die Unrichtigkeiten der Burstyn'schen Oelsäuremessung (1875. 665) darthun, zugleich aber ein richtiges einfaches Verfahren, den Gehalt der fetten Oele an freier Säure zu bestimmen, und ferner eine einfache Probe zur Schätzung des Säuregehaltes der Maschinenschmieröle angeben. (D. Ind.-Zeitung 1877. 124. 134.)

Fr. Bode, Ueber *Concentration von Schwefelsäure auf* 60° B. *und über Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure* des Gay-Lussac'schen Apparates. (Pol. J. **223**. 621.)

E. Riley, Ueber *Chrom-Roheisen*. Eine Probe von Roheisen, welches in Australien bereitet war, erwies sich ausserordentlich hart. Das Erz, welches zu seiner Darstellung gedient hatte, war von 6 oder 7 Chemikern untersucht worden, aber Alle, mit Ausnahme eines einzigen, hatten die Gegenwart von Chrom in dem Erze übersehen. Das Eisen selbst enthielt 6—7 p. c. Chrom, ausserdem noch 4,3 p. c. Kohlenstoff, etwa 1 p. c. Silicium, 0,1 bis 0,2 Schwefel, 88,3 p. c. Eisen und etwas Mangan. Eine Untersuchung ergab, dass das Chrom im Roheisen dieselbe Rolle spielen kann wie Mangan, aber andere Versuche, um festzustellen, ob dieses Chromeisen an Stelle des Spiegeleisens beim Bessemerprocesse angewendet werden könne, gaben ungenügende Resultate, indem der erhaltene Stahl unter dem Hammer brach. (Chem. N. **35**. 122.)

Berthelot, Bemerkungen über das *Vorkommen von Benzol im Leuchtgase*. Diese Untersuchungen beziehen sich auf das Pariser Leuchtgas, über welches Vf. vor einiger Zeit sich dahin ausgesprochen hat, dass es seine Leuchtkraft zum grösseren Theile der Gegenwart von Benzoldampf verdankt. Neuere Untersuchungen, die im Originale näher beschrieben sind, haben zu demselben Resultate geführt. (C. r. **84**. 571.)

C. O. Cech, Ueber das *Färben mikroskopischer Präparate mit Eosin*. Um an Knochen oder thierischen Geweben Veränderungen der Substanz mikroskopisch untersuchen zu können, werden dieselben zuerst mit Säuren behandelt. Knochen werden zu diesem Behufe durch Salpetersäure entkalkt, die übrig bleibende Gewebesubstanz in Wallrath eingeschlossen und hierauf mit dem Mikrotom Schnitte von 0,1 bis 0,3 Mmtr. Dicke hergestellt. Die mit dem Mikrotom erhaltenen Präparate werden behufs der mikroskopischen Untersuchung gewöhnlich mit Cochenille, Pikrinsäure, Methylviolet oder Hämatoxylin gefärbt. Diese Schnitte nehmen in wässeriger Eosinlösung eine prachtvoll rosenrothe Farbe an, haben jedoch den Uebelstand, dass sie, zwischen die Deckgläschen in Canadabalsam eingeschlossen, durch den Einfluss des Sonnenlichtes an Intensität der Färbung verlieren. Die Schnitte zeigen jedoch die bis jetzt noch von Niemandem beobachtete Eigenschaft, im schief auffallenden Lichte grün zu erscheinen und in demselben Grade zu fluoresciren, wie verdünnte Eosin- oder Fluorescinlösungen. Die hier beschriebene eigenthümliche Fluorescenz thierischen Gewebes in dünnen Schnitten ist jedoch nur dann wahrnehmbar, wenn das Gewebe mit Salpetersäure etc. behandelt wurde.

Sonderbarer Weise wirkt ein vorhergehendes Maceriren der Gewebesubstanz in einer Chromsäurelösung dergestalt verändernd auf die Capacität derselben zur Fluorescenz, dass derartig behandelte Gewebsschnitte nicht nur die Eigenschaft zu fluoresciren vollkommen verlieren, sondern dass sich die Färbung mit Eosin dann auch als eine haltbare erweist. Vielleicht liesse sich diese Wechselwirkung zwischen Chromsäure und Eosin praktisch verwerthen, ebenso wie die Herstellung von fluorescirenden, mit Eosin gefärbten dünnen Albuminhäutchen in anderer Richtung zu Versuchen einladen dürfte. (Pol. J. **223**. 630.)

G. Rotter, Ueber das *Auswaschen des unterschwefligsauren Natrons aus den Photographien*. Jeder Photograph weiss, dass der Hauptfeind aller Photographien das andererseits unentbehrliche unterschwefligsaure Natron ist. Man hat daher die verschiedensten Vorrichtungen erfunden, um ein möglichst vollständiges Auswässern der fixirten Bilder zu erzielen; eine kurze Ueberlegung zeigt aber, dass auf diesem Wege immer nur eine mehr oder weniger bedeutende Verdünnung des Natronsalzes zu erzielen ist, welches überdies von der porösen Papierfaser nach Art eines Schwammes zurückgehalten wird, so dass selbst ein längere Zeit fortgesetztes Auswaschen immer noch Spuren des schädlichen Stoffes zurücklassen wird. Es war daher natürlich, dass man versuchte, das unterschwefligsaure Natron auf chemischem Wege, d. h. durch kräftige Oxydationsmittel zu beseitigen, welche die gefahrdrohende unterschweflige Säure in unschädliche Schwefelsäure verwandeln sollten.

Das zuerst hierfür vorgeschlagene Wasserstoffsuperoxyd ist wegen seiner Veränderlichkeit, sowie seiner bedenklichen Einwirkung auf den Organismus nicht verwendbar. Ebenso wenig kann eine Jodlösung empfohlen werden, welche, abgesehen von ihren giftigen Eigenschaften, leicht eine Bildung von Jodsilber, sowie eine Färbung der weissen Stellen des Bildes nach sich ziehen kann. Allen Anforderungen genügt dagegen das von Hermann Günther in Berlin vorgeschlagene Eau de Javelle (unterchlorigsaures Natron). Dies giebt den Sauerstoff der unterchlorigen Säure an die unterschweflige Säure ab; das frei werdende Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoffe des Wassers zu Chlorwasserstoffsäure, der Sauerstoff des Wassers wird frei und geht abermals an die unterschweflige Säure, welche so in wenigen Secunden in Schwefelsäure verwandelt wird. Der Vorgang ist also genau derselbe, wie bei der Verwendung des unterschwefligsauren Natrons als sog. Antichlor beim Bleichen, nur dass hier in unserem Falle, wo es auf die Haltbarkeit der Papierfaser weiter nicht ankommt, ein Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron vorhanden sein muss.

Man verfährt demnach folgendermaassen: Man legt die Bilder unmittelbar aus dem Natronsalze in Wasser, welches auf 3 Liter Wasser ca. 20 C.-C. (1 Esslöffel) Eau de Javelle enthält und aus diesem Waschwasser in ein zweites ebenso zusammengesetztes. Zum dritten Male kommen sie in reines Wasser und sind dann zum Aufziehen fertig. Sie gehen in diesen Bädern gar nicht zurück und zeichnen sich durch herrliche Weissen aus. Da sie nur ganz kurze Zeit gewässert werden, erhalten sie eine ungemeine Brillanz und die sonst so oft verderblichen Blasen sind völlig unschädlich. Mit einem Worte, wer ein Mal dieses so einfache, gründliche und schnelle Verfahren versucht hat, wird nie wieder zu einem anderen greifen. Besonders ist es unbezahlbar für jeden Photographen, der nur über ein kleineres Quantum Wasser verfügt. (Phot. Corresp. 1876. 238; Pol. Notizbl. **32.** 87.)

Russell, *Verbesserte alkalische Entwickelung.* Im Bade gesilberte Bromcollodionschichten mit viel löslichem Bromsalz arbeiten sehr sicher, sind aber nicht die empfindlichsten. Wenn man zur Vermehrung der Empfindlichkeit den Gehalt an löslichem Bromsalz verringert, oder die Schicht länger wäscht, arbeiten die Platten nicht so gut. Das Bild kommt zwar rasch und klar heraus, aber nach einer oder gar zwei Minuten verschleiert es sich, und es lässt sich nicht verstärken. Wenn man aber von Anfang an eine hinreichende Menge von Bromkalium in den Entwickler bringt, um den Schleier zu verhüten, geht viel von der Empfindlichkeit verloren. Eine Schicht, die viel lösliches Bromsalz enthält, kann doch an ihrer Oberfläche ziemlich davon entblösst sein, so dass man beim ersten Aufgiessen des Entwicklers Bromkalium zusetzen muss; aber während des Entwickelns kommt das lösliche Salz in hinreichendem Maasse aus der Schicht und alles geht gut. Die günstigste Vereinigung von Empfindlichkeit, Klarheit und Kraft erzielt man demnach mit Schichten, aus denen durch Waschen möglichst viel Bromsalz entfernt wurde. Man mische dem Entwickler anfangs soviel Bromkaliumlösung (1 : 48, für grössere Platten 1 : 30) zu, als nöthig ist, um das Bild für etwa eine Minute klar zu halten, vielleicht einen Tropfen: die Mischung giesst man zwei bis drei Mal rasch auf und ab, lässt sie dann auf der Schicht stehen, und giesst sofort zwei Tropfen Bromkaliumlösung in das leere Glas. Sobald das Bild in den Details etwas sichtbar geworden, giesst man den Entwickler in das Glas zurück und wieder auf die Platte, dann giebt man wieder drei Tropfen Bromkaliumlösung in das Glas und so weiter, eben so rasch, wie die Entwicklung fortschreitet, jedesmal einen Tropfen mehr als das letztemal. Man muss natürlich bei reichlich belichteten Platten das Bromkalium früher zusetzen als bei kurz belichteten. Eigenthümlicherweise wirkt zu Anfang der Entwickelung ein Tropfen zuviel bedeutend störender, als etwas später zehn Tropfen. Im Gegentheil, wenn das Bild heraus ist, stimulirt oft das Bromkalium die Entwickelung. Wenn das Bild gut herausgekommen ist, etwa nachdem man die Dosis von 6 Tropfen auf einmal zugesetzt hat, und drei bis vier Minuten nach Beginn der Entwickelung einer gutbelichteten Platte, setzt man der Mischung in derselben Weise wie vorher eine kleine Menge Verstärkung zu, die aus einer Auflösung von 4 Theilen kohlensaurem Ammon und 1 Theil Bromkalium in möglichst wenig Wasser gelöst besteht. Zuweilen, aber selten ist es nöthig, frische Pyrogallussäure zu nehmen. Man giesst einigemale auf und ab, lässt die Mischung auf der Platte, bis das Negativ kräftig genug ist und beginnt in der Zwischenzeit die Entwickelung einer anderen Platte. Auf solche Weise kann man mit vier oder sechs Ständern eine ziemliche Anzahl von Platten rasch entwickeln. Das obige Verfahren gelingt mit Bad- wie mit Emulsionsplatten, nur dann, wenn die Schicht fast gar kein lösliches Bromsalz enthält. (Phot. Arch. **18.** 49.)

Neue Methode zur Bestimmung des Molecularvolumens flüchtiger Verbindungen,

von

L. Troost.

Die meisten Chemiker nehmen an, dass es keine Verbindungen giebt, deren Molekül im dampfförmigen Zustande 8 Volumen entspricht und dass, wenn die Bestimmung der Dampfdichte bei einzelnen Körpern dennoch 8 Volumen ergiebt, eine Zersetzung Statt gefunden haben müsse. Vf. hat, um diese Annahme zu prüfen, Versuche mit Chloralhydrat ausgeführt, welches einen völlig constanten Siedepunkt hat und dessen Dampfdichte sich bei niedriger Temperatur bestimmen lässt.

Nachdem Dumas vor mehr als 40 Jahren die Dampfdichte des Chloralanhydrids bestimmt und gezeigt hatte, wie man die Formeln neutraler flüchtiger Körper festzustellen hat, bestimmte er auch die Dampfdichte des Chloralhydrates und erhielt die Zahl 2,76. Er schloss daraus, dass diese Verbindung aus 4 Vol. Chloraldampf und 4 Vol. Wasserdampf ohne Condensation besteht. Das Aequivalent des Chloralhydrates $C_4HCl_3O_2,H_2O_2$ entspräche also 8 Vol. Dampf (berechnete Dichte 2,86).

In neuerer Zeit hat Naumann (1876. 580) die Dampfdichte des Chloralhydrates bei 78 und 100° von Neuem bestimmt und dabei die Zahl 2,82 erhalten, welche der von Dumas gefundenen nahesteht. Er aber schloss aus seinen Versuchen, dass das Chloralhydrat zwischen 78 und 100° nicht unzersetzt bleibt, sondern sich genau in 4 Vol. Chloral und 4 Vol. Wasserdampf spaltet.

Da dieser Schluss dem Vf. noch nicht mit der nöthigen Sicherheit festgestellt erschien, so hat er nach einer Methode gesucht, um auf directem Wege zu erforschen, ob der von dem Chloralhydrat bei 78—100° gelieferte Dampf wirklich ein Gemenge von 4 Vol. Chloral- und 4 Vol. Wasserdampf oder ob er im Gegentheile ein gleichmässiger Dampf von 8 Vol. unzersetzten Chloralhydrates ist. Wenn das Erstere der Fall ist, so muss sich der Dampf, dessen Spannung F sei, wie ein feuchtes Gasgemenge aus gleichen Volumen trocknen Gases und Wasserdampfes verhalten, und jedem der Componenten müsste dann die Spannung $\frac{F}{2}$ zukommen. Im anderen Falle, d. h. wenn keine Zersetzung eintritt, müsste sich der Dampf wie ein trocknes Gas von der Spannung F verhalten. Es kommt hiernach nur darauf an zu entscheiden, ob ein Gas feucht oder trocken ist. Durch Anwendung wasserentziehender Substanzen, wie z. B. Chlorcalcium, scheint auf den ersten Anblick ohne Weiteres das Problem gelöst werden zu können, allein man begegnet doch hier einer Schwierigkeit, welche die Auswahl unter den zu verwendenden Substanzen sehr beschränkt; diese entwickeln im Allgemeinen mehr Wärme als das Chloral bei der Verbindung mit Wasserdampf; sie werden sich also des Wassers aus dem Chloralhydratdampfe bemächtigen, mag dasselbe frei oder gebunden sein. Man wird nicht eher eine dieser Substanzen zu dem genannten Zwecke anwenden können, als bis man durch directe Versuche gefunden hat, dass sie bei der Verbindung mit Wasser weniger Wärme entwickelt als das Chloral und doch damit eine unter den genannten Versuchsbedingungen constante Verbindung giebt.

Da man also für den Augenblick auf diesem Wege den genannten Zweck nicht erreichen kann, so hat Vf. das Phänomen der Dissociation benutzt und eine allgemeine Methode gewonnen, welche zu erkennen gestattet, ob ein Dampf ein einfaches Gemenge oder eine bestimmte chemische Verbindung ist. Das Studium des Chloralhydrates dient als erstes Beispiel für die Anwendung dieser Methode.

Bringt man in den Dampf, welchen das Chloralhydrat giebt, ein wasserhaltiges

Salz, dessen Dissociationsspannung f vorher bestimmt und kleiner als $\frac{F}{2}$ gefunden worden ist, so wird, wenn das Chloralhydrat im Dampfzustande wirklich vollständig zersetzt ist, dieses Salz innerhalb einer grösseren Menge von Wasserdampf sein, als es selbst bei dieser Temperatur abgeben kann. Es wird sich also nicht dissociiren und die Spannung des Dampfes in dem Apparate wird sich nicht ändern, also f bleiben.

Wenn dagegen das Chloralhydrat in dampfförmigem Zustande unzersetzt ist, so muss sich das Salz darin dissociiren wie in einem trocknen Gase; die Spannung wird in Folge dessen gegen die Summe der Spannungen des Chloralhydrates u. der Dissociationsspannung des Salzes, also gegen $F + f$ tendiren; sie würde diese Maximalspannung sogar erreichen, wenn das Dalton'sche Gesetz in aller Strenge richtig wäre und wenn das theilweise entwässerte Salz durchaus keine Einwirkung auf das Chloralhydrat übte. Jedenfalls aber wird sie grösser sein als F.

Das vom Vf. benutzte Salz war das neutrale oxalsaure Kalium $2\,KO,C_4H_6 + 2\,HO$. Dasselbe ist besonders für diese Versuche geeignet, da es, wie die Versuche von Berthelot zeigen, im trocknen Zustande nur sehr wenig Wärme (1,6 Cal.) entwickelt, wenn es sich mit 2 Aeq. Wasser verbindet. Dieses neutrale Oxalat hat übrigens eine Dissociationsspannung, welche gar nicht unbedeutend ist, obgleich sie noch beträchtlich unter der Maximalspannung des Wasserdampfes steht, eine Bedingung, die nach dem Gesagten nothwendig zu erfüllen ist.

Die Versuche wurden mit dem Hofmann'schen Apparate ausgeführt und zwar bei Temperaturen von 78 und 100°. Die Dissociationsspannung des Oxalates bei diesen Temperaturen in gewöhnlicher Luft betrugen 53 und 182 Mmtr.

Man brachte in den Apparat ein bekanntes Gewicht Chloralhydrat, so dass es sich darin gänzlich in Dampf verwandeln konnte. Die Spannung stieg rasch auf 117,5 Mmtr. Dann führte man ungefähr 1 C.-C. des Oxalates ein. Wenn das Salz in ein Gemenge von Chloral- und Wasserdampf gekommen wäre, deren jeder eine Spannung von $\frac{117,5}{2} = 58,75$ Mmtr. besässe, so hätte es sich nach dem Obigen nicht dissociiren können, weil seine eigene Dissociationsspannung bei der betreffenden Temperatur nur 53 Mmtr. betrug. Die Spannung in dem Apparate hätte sich deshalb nicht ändern dürfen. Nun aber zeigte der Versuch, dass sie dennoch allmälig zunahm und erst bei 164,5 Mmtr. stationär wurde. Sie hatte also um 47 Mmtr. zugenommen und würde wahrscheinlich um 53 Mmtr., also bis auf 170,5 Mmtr. gewachsen sein, wenn das Gesetz der Gasgemische vollständig exact wäre und das Chloralhydrat bei dieser Temperatur nicht eine geringe Neigung zur Dissociation besässe. Das Salz dissociirt sich also im Dampfe des Chloralhydrates fast ebenso wie in trockner Luft.

Die Versuche bei 100° führten zu demselben Resultate.

Das Chloralhydrat kann also, im Gegensatze zur Ansicht von Naumann, im Dampfzustande zwischen 78 und 100° existiren und daher entspricht sein Aequivalent 8 Volumen.

Dieselbe allgemeine Methode wird sich auf eine grosse Zahl anderer Verbindungen und besonders auch auf die Ammoniaksalze anwenden lassen. (C. r. **84**. 708.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Kresole und Kresotinsäuren; von Rud. Ihle. Auf Veranlassung Kolbe's hat Vf. versucht, analog der Darstellung der Salicylsäure durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Natronverbindungen der Kresole die Kresotinsäuren zu gewinnen. Das dazu nöthige Material verschaffte er sich theils aus dem im Handel unter dem Namen „hochsiedendes Phenol" oder „Kresylsäure" leicht in grösseren Quantitäten zu beziehenden Kresol, welches allerdings stark durch Naphtalin und Phenol verunreinigt ist, theils aus den ebenfalls in den Destillationsproducten des Steinkohlentheers enthaltenen käuflichen Toluidinen.

Darstellung des reinen Steinkohlentheer-Kresols und der Kresotinsäure. — Das Rohproduct wurde von dem Naphtalin durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Filtriren getrennt, wobei jenes zum grösseren Theile abgeschieden wird, zum kleineren noch im fein vertheilten Zustande im Filtrate suspendirt bleibt. Die letzten Spuren desselben wurden durch Einleiten von Wasserdampf ausgetrieben. Die Abscheidung des Phenols gelang durch Barytwasser. Man erhielt ein Product, welches der Analyse zufolge frei von Phenol war, doch zeigte der Schmelzpunkt der daraus gewonnenen Kresotinsäure, dass es ein Gemenge isomerer Kresole war. Diese direct durch Schütteln mit Basen voneinander zu trennen, gelang nicht. Das ganze Gemenge wurde deshalb nach dem von Kolbe zur Gewinnung der Salicylsäure angegebenen Verfahren in Kresotinsäure umgewandelt und zu diesem Zwecke zuerst das Kresolgemisch mit Natronlauge eingedampft, wobei man vorsichtig verfahren muss, da die Masse bei höherer Temperatur leicht Zersetzung erleidet. Das fertige Kresolnatrium gleicht dem Phenolnatrium fast vollständig. Der weitere Process verläuft glatt und die durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltene Säure hatte genau die Zusammensetzung der Kresotinsäure, erwies sich also vollständig frei von Salicylsäure, doch schwankte der Schmelzpunkt zwischen 115 und 170°; es lag also ein Gemisch isomerer Säuren vor. Die Trennung derselben gelang durch fractionirte Fällung der Kalk- oder Natronsalze durch Salzsäure. So konnte eine bei 173° constant schmelzende Säure isolirt werden, welche wahrscheinlich identisch ist mit derjenigen, welche Engelhardt und Latschinoff aus ihrem Metakresol zuerst dargestellt und als *γ-Kresotinsäure* bezeichnet haben. Ebenso liess sich, wenn auch schwieriger, eine Säure isoliren, welche zwischen 115—120° schmolz und wohl identisch mit der von den genannten Chemikern erhaltenen *β-Kresotinsäure* ist (1869. 816). Diese letztere, deren Schmelzpunkt nur wenig höher liegt als der Siedepunkt des Wassers, zeigt in hohem Grade die Eigenschaft unter kochendem Wasser zu schmelzen; ferner trübt sich eine heiss gesättigte Lösung derselben milchig, bevor die Säure selbst auskrystallisirt. Beide Eigenschaften sind an der bei 173° schmelzenden Kresotinsäure nicht zu beobachten. In ihrem Aussehen, ihrer Löslichkeit in Wasser und in Chloroform, wie ihren Verbindungen sind beide Kresotinsäuren der Salicylsäure ausserordentlich ähnlich. — Aus den Kresotinsäuren lassen sich durch Erhitzen ihrer neutralen Salze die Kresole gewinnen, doch musste wegen Mangel an Material von einer genaueren Untersuchung abgesehen werden.

Darstellung der Kresole aus den Toluidinen. Das feste, aus der Fabrik von Kahlbaum bezogene Toluidin erwies sich als vollkommen rein, dagegen enthielt das käufliche flüssige sog. Orthotoluidin beträchtliche Mengen von festem aufgelöst. Vf. hat die Trennung nach verschiedenen Methoden auszuführen versucht und ist bei der in Bolley's Technologie (5. 529.) angegebenen Methode durch fractionirte Fällung mittels Oxalsäure in ätherischer Lösung stehen geblieben, wodurch er sich in kurzer Zeit beträchtliche Mengen von reinem flüssigen Toluidin verschafft hat. Die Ueberführung der beiden Toluidine in Kresole nach dem von Griess für die Darstellung des schwefels. Diazobenzols gegebenen Verfahren gelingt allerdings ohne allzugrosse Schwierigkeiten, doch erheischt diese Methode einen ausserordentlichen Verbrauch an Alkohol und Aether; ferner ist die Ausbeute durch die grosse Zersetzlichkeit der Diazoverbindungen, besonders im Sommer, stark beeinträchtigt und übrigens das Arbeiten mit der salpetrigen Säure sehr lästig. Alle diese Missstände werden durch ein Verfahren vermieden, welches V. Meyer bei seiner mit Ambühl gemeinsam ausgeführten Arbeit über die gemischten Azoverbindungen in einer Note erwähnt (Ber. Chem. Ges. 8 1006.). Dieses besteht darin, dass man durch Kochen von 1 Mol. Amin mit 1 Mol. Schwefelsäure und 7 Mol. salpetrigsaurem Kali die Amine direct in Phenole überführt, eine Reaction, die in der That sehr glatt verläuft, jedenfalls nach folgenden Gleichungen:

$$2(C_7H_7)NH_2 + 2SO_4H_2 + 2NO_2K = \begin{matrix}(C_7H_7)N_2\\(C_7H_7)N_2\end{matrix}\!\!>\!SO_4 + SO_4K_2 + 4H_2O$$

$$\begin{matrix}(C_7H_7)N_2\\(C_7H_7)N_2\end{matrix}\!\!>\!SO_4 + 2H_2O = 2(C_7H_7)OH + 2N_2 + SO_4H2.$$

Man mischt zu diesem Zwecke 20 Grm. Toluidin mit 35,5 Grm. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,45, löst das gebildete Salz in Wasser und fügt in der Kälte eine Lösung von 16—17 Grm. salpetrigs. Kali hinzu. Die Ausbeute betrug bei flüssigem Toluidin 70 p. c., bei festem 75 p. c. Man ist durch diese Methode in den Stand gesetzt sich in kurzer Zeit (2 Stunden) ohne grösseren Aufwand reichliche Mengen beider Kresole zu verschaffen. Das dem festen Toluidin entsprechende *Parakresol*

schmilzt bei 36—37°, siedet bei 198° und kann in zolllangen schön ausgebildeten Prismen erhalten werden. Das dem flüssigen Toluidin entsprechende *Orthokresol* ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt; das fest gewordene Kresol schmilzt wieder bei ca. 30° und siedet bei 188°.

Darstellung von Kresotinsäuren aus diesen Kresolen. Man stellt zuerst die Natriumverbindungen der Kresole durch Eindampfen mit Natronlauge dar und erhitzt dieselben dann unter der Einwirkung von Kohlensäure. Am besten entfernt man zuvörderst alle Feuchtigkeit durch Erhitzen auf 250°, lässt dann die Temperatur auf 180° sinken und nun die Kohlensäure einwirken. Der Process verläuft wie bei der Salicylsäure nach der Gleichung:

$$2\,C_6(CH_3)H_4ONa + CO_2 = C_6(CH_3)H_3(COONa)ONa + C_6(CH_3)H_4OH.$$

Das Kresol geht farblos in die Vorlage über und aus dem Retorteninhalt erhält man nach dem Lösen in Wasser durch Salzsäure die Kresotinsäure in beträchtlicher Menge.

Aus dem Parakresol wurde auf diese Weise *α-Kresotinsäure* gewonnen, welche bei 148° schmilzt und der Salicylsäure fast vollständig gleicht. Ihr Aethyläther ist eine farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige, sonst aber nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit von angenehmem Geruche; ihr Methyläther ist ebenfalls mit Wasserdämpfen destillirbar und dem Geruche nach von Gaultheriaöl nicht zu unterscheiden. Die aus dem Orthokresol gewonnene Säure erwies sich als wirklich reine Ortho-(β)-Kresotinsäure, deren Schmelzp. bei 159—160° liegt. Ihr Methyläther gleicht dem Methyläther der bei 148° schmelzenden α-Kresotinsäure und der Salicylsäure vollkommen.

Verhalten der Kaliumverbindungen der Kresole und Kresotinsäuren. Da die Kresotinsäuren der Salicylsäure zum Verwechseln ähnlich sind und keine Eigenschaft mit der isomeren Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure theilen, so liegt es nahe, sie als Derivate, resp. Homologe der Salicylsäure aufzufassen. Da man nun die Paraoxybenzoësäure durch Behandlung von Phenol mit Kalium und Kohlensäure oder durch Erhitzen von Phenolkalium in Kohlensäuregas oder endlich durch Erhitzen von salicyls. Kali auf 220° erhalten kann, so versuchte Vf. auf gleiche Weise mittels Kalium eine moleculare Umlagerung der Kresotinsäuren in Homologe der Paraoxybenzoesäure zu bewirken und hat daher sowohl mit den Kresolen als auch mit den Kresotinsäuren Versuche angestellt, die allerdings nicht ganz nach Wunsch ausgefallen sind. Zunächst erhielt er sowohl aus Steinkohlentheerkresol als auch aus Parakresol durch Verwandlung derselben in die Kaliumverbindungen und nachheriges Erhitzen in Kohlensäure nur Kresotinsäure, die durch Aussehen, Löslichkeit in Chloroform, Schmelzpunkt und Eisenreaction als solche erkannt wurde. Als er ferner die von Ost aufgefundene Reaction (welche darin besteht, dass sich 2 Mol. neutrales salicyls. Kali beim Erhitzen spalten in 1 Mol. basisch paraoxybenzoës. Kali, 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Kohlensäure, 1875. 163.) auf die Kalisalze der Kresotinsäuren anwandte, in der Hoffnung, die Homoparaoxybenzoësäuren zu erlangen, so erhielt er unter Anwendung von α- und γ-Kresotinsäure nur negative Resultate: Die wiedergewonnene Säure erwies sich als identisch mit der angewandten; es war also nicht einmal gelungen, eine Kresotinsäure in die andere überzuführen. Als er aber die bei 159° schmelzende Ortho-(β)-Kresotinsäure (aus dem bei 188° siedenden Orthokresol dargestellt) in der genannten Weise behandelte, erhielt er ein Säuregemenge, welches sich durch heisses Chloroform in einen löslichen und unlöslichen Theil trennen liess. Der unlösliche gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung, während die in Lösung gegangene Säure keine Reaction mit Eisenchlorid zeigte. Erstere Säure ist nach Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt (über 270°) der von Ost dargestellten Dicarbonsäure $C_6H_3(OH)(COOH)_2$ (1876. 676.) täuschend ähnlich, konnte aber nicht näher untersucht werden. Die in Chloroform lösliche Säure hielt Vf. Anfangs für eine Homologe der Paraoxybenzoësäure, doch stimmten die damit ausgeführten Analysen nicht überein, sondern zeigten, dass offenbar noch ein Gemenge vorlag. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, daraus eine reine Säure abzuscheiden. Wahrscheinlich entstehen bei dieser Reaction mehrbasische Säuren. (J. pr. Chem. [N. F.] **14.** 442.)

Santoninnatron-Albuminat, von C. Pavesi. Dieses als Wurmmittel empfohlene Präparat wird erhalten, indem man 1 Thl. Santonin mit 4 Thln. Natrondicarbonat und 2 Thle. trockenes lösliches Eiweiss mit einer genügenden Menge Wasser in einer Porcellanschaale mischt und auf 60—70° erwärmt. Nach vollständiger Lösung wird bei gelinder Wärme eingedampft, aufs Neue in heissem Wasser gelöst, filtrirt und das klare Filtrat bei gelinder Wärme zur Trockene verdunstet. Das so erhaltene Präparat bildet blendend weisse, perlmutterglänzende, in Wasser lösliche, bitter alkalisch schmeckende Schuppen. Aus der wässerigen Lösung fällen Mineralsäuren Eiweiss und Santonin. Auf 100° C. erhitzt, zersetzt sich das Präparat nicht, bei höherer Temperatur schmilzt es nicht. Jedes Gramm enthält ungefähr 15 Cgrm. Santonin. Das Präparat soll die Nebenwirkung des Gelbsehens, welches dem Santonin eigen ist, nicht zeigen. (Arch. Pharm. [3] **10.** 94.)

Gallennachweis im Harn, nach Yvon. Als ein vorzügliches Mittel, um die Gegenwart von Gallenstoffen im Harn nachzuweisen, empfiehlt Constantin Paul das sogenannte Pariser Violet oder Methylanilinviolet (1876. 697). Yvon hat gleichfalls damit Versuche angestellt und gefunden, dass jenes Reagens mit normalem Harn einen blauen Niederschlag giebt, an dessen Bildung Chlorkalium, Harnstoff, Hippursäure und saures Natriumphosphat betheiligt sind. Enthält dagegen der Harn Gallenstoffe, so fällt jener Niederschlag roth aus und der überstehende Harn ist dichroitisch.

Der rothe Niederschlag wird zum Theil von Alkohol mit granatrother Farbe gelöst, der Rückstand wird von Chloroform aufgenommen, welches sich dadurch hell carminroth färbt. (J. Pharm. chim. [4] **23.** 40; Arch. Pharm. [3] **10.** 77.)

Reaction zwischen Blausäure und Kalomel, von PAWELL und PAYNE. Kalomel wird durch Blausäure in ein graues Pulver verwandelt, welches ein Gemisch von metallischem Quecksilber mit unzersetztem Kalomel ist. Die überstehende Flüssigkeit enthält Cyanquecksilber, Salzsäure und Blausäure. Giesst man ab und behandelt den Rückstand wiederholt mit Blausäure, so findet schliesslich völlige Reduction des Kalomels Statt. Dass dies nicht gleich bei der ersten Einwirkung der Blausäure eintritt, selbst wenn sie in reichlichem Uebermaasse vorhanden ist, kommt von der sich bildenden Salzsäure, die der Reaction entgegenwirkt. Schwefelsäure und Salpetersäure thun dies gleichfalls, selbst concentrirte Essigsäure, von der jedoch ein bedeutender Ueberschuss erforderlich ist. Vff. wurden auf diese Untersuchung geführt durch Schwärzung einer Salbe aus Kalomel, Bleizucker, Glycerin, Blausäure und Fett. Hier trat die völlige Reduction ein dadurch, dass die entstandene Salzsäure durch das Bleioxyd des Bleizuckers gebunden und statt derselben Essigsäure frei wurde, und zwar in unzureichender Menge, um die Wirkung der Blausäure zu hindern. (Pharm. J. Transact. 1875. 801; Arch. Pharm. [3] **10.** 71.)

Jodoform in Tinctura jodi declorata, nach DARLING. Die Tinctur wird bereitet, indem man Jod mit unterschwefligsaurer Natronlösung erwärmt und dann Alkohol und Ammoniak hinzusetzt. Bei dem Zusatze des Alkohols beobachtete der Vf. die Ausscheidung von Jodoform, dessen Bildung er sich so erklärt, dass aus Ammoniak und Jod Jodammonium und unterjodigsaures Ammoniak entstehe, welches letztere mit dem Alkohol eben so Jodoform bilde, wie der Chlorkalk mit Alkohol Chloroform bildet. (Pharm. J. and Transact. 1876. 42; Arch. Pharm. [3] **10.** 89.)

Technische Notizen.

Ueber die Anwendung der Elektricität und der Zinkeinlagen gegen Kesselsteinbildungen, von FERD. FISCHER. Ueber die Wirkung des Zinks zur Verhütung von Kesselsteinbildungen sind schon verschiedene Versuche ausgeführt worden, welche theils negative, theils positive Resultate ergaben. In letzterem Falle hat man die Ursache der wahrgenommenen Verhütung der Kesselsteinbildung in der Entwickelung von Elektricität gesucht, der Art, dass das Zink in Berührung mit dem Eisen positiv wird und sich in dem salzhaltigen Wasser löst, das Eisen dagegen negative Spannung annimmt und an seiner Oberfläche beständig mit einer Schicht sich entwickelnder Wasserstoffblasen bedeckt sei, welche den Ansatz des Kesselsteines verhüten (SEIDLER). Des Vf's. Versuche haben nun dargethan, dass letztere Hypothese völlig haltlos ist; ferner, dass Zinkeinlagen die Kesselsteinbildung im günstigsten Falle nur unter ganz besonderen Umständen hindern können und kaum einen Vorzug vor anderen mechanisch wirkenden Mitteln verdienen. Auch die empfohlene Anwendung eines elektrischen Stromes der Art, dass man den Kessel in die Leitung einer ausserhalb desselben befindlichen Batterie einschliesst, wird als wirkungslos verworfen. Man wird daher von der Anwendung derartiger Mittel, mögen sie als Antiincrustator oder sonst unter welchem geheimnissvollen Namen angepriesen werden, besser wieder absehen und den einzig rationellen Weg zur Vermeidung der Kesselsteinbildungen verfolgen: Reinigung des Speisewassers, bevor dasselbe in den Kessel kommt. Ob diese Reinigung mit Chlorbarium, Soda oder Kalkmilch auszuführen ist etc. kann nur in jedem einzelnen Falle nach vorausgegangener chemischer Analyse entschieden werden. (Pol. J. **222.** 166.)

Lösliche Kalkphosphate, von J. T. WAY. (Engl. Pat.). Roher phosphorsaurer Kalk wird mit 2 Aequivalenten Salzsäure von 25 p. c. Gehalt zu einem Brei angerührt. Nach etwa 2 Tage Stehenlassen ist die Masse in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des Sandes und dergl. Beimengungen. Sobald eine Probe der Masse diese Löslichkeit zeigt, wird der Brei mit 5 bis 15 p.c. seines Gewichtes Wasser, dem zuweilen eine ganz geringe Menge Salzsäure zugesetzt worden, behandelt. Nach einigen Stunden scheiden sich Krystalle von Kalk-Chlorophosphat (Verbindung von Chlorcalcium und saurem phosphorsauren Kalk) aus, und die Flüssigkeit ist hauptsächlich Chlorcalciumlösung, enthält aber auch etwas lösliches Phosphat Die Krystalle werden ausgeschöpft, abtropfen gelassen und mit Wasser, weniger als erforderlich, um sie zu lösen, behandelt; das Wasser löst viel grössere Mengen vom Chlorcalcium als vom Kalkmonophosphate, und wiederholte derartige Behandlung mit Wasser liefert somit ein von Chlorcalcium ziemlich freies Phosphat. Das in den verschiedenen Chlorcalciumlösungen enthaltene Phosphat wird mittels Kreide niedergeschlagen und der Niederschlag dem zu verarbeitenden Rohphosphate zugesetzt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 219.)

Darstellung von Anilinschwarz, von A. M. Clark. (Engl. Pat.) Ein Eisenoxydsalz wird mit Anilinöl erwärmt und der entstehenden dicken Flüssigkeit wird eine angesäuerte Lösung von Kaliumdichromat zugesetzt. Der Niederschlag wird erst mit reinem Wasser, dann mit alkalisch gemachtem ausgewaschen. Handelt es sich um Bedrucken von Zeugen, so druckt man mit einer Mischung obiger Substanzen und einem Klebmittel (Stärke, Gummi u. s. w.) und entwickelt in der Trockenkammer. Statt des Eisensalzes kann das Salz irgend eines Metalles, das in zwei Oxydationsstufen auftritt, genommen werden. (Ber. Chem. Ges. 10. 224.)

Darstellung chromsaurer Alkalien, von J. White. (Engl. Pat.) Verbesserung des üblichen Verfahrens, demzufolge man Chromerz, Kalk und Potasche oder Aetzkali bis zur Ueberführung in Chromat calcinirt. Die Potasche wird durch das viel billigere Glaubersalz ersetzt, und das zu rasch erfolgende Schmelzen des Glaubersalzes, womit die Oxydation aufhört, wird durch Zusatz grossen Ueberschusses — vier bis fünf Mal die zur Zersetzung des Glaubersalzes theoretisch erforderliche Menge — von Kalk verhindert. (Ber. Chem. Ges. 10. 220.)

Oxydiren von Anthracen, von C. Heinzerling u. G. Mc. Gowan. (Engl. Pat.) Das rohe Anthracen wird mittels Schwefelkohlenstoff gereinigt und dann mit einem Ueberschusse von Bleichkalk und ein klein wenig Wasser und mit oder ohne Salzsäure einige Zeit lang erhitzt. Das absublimirte Anthrachinon mag auf eine der üblichen Weisen zu Alizarin verarbeitet werden. Das gewonnene Alizarin wird mit Cyankalium oder Schwefelcyankalium behandelt, wodurch sein Ton verbessert wird. (Ber. Chem. Ges. 10. 225.)

Ueber fabrikmässige Gewinnung von Lithium und seiner Begleiter Rubidium und Cäsium aus dem Lithium, von Heinr. Peterson. Vf. empfiehlt den Lepidolith, welcher ca. 28 p. c. Thonerde, 50 p. c. Kieselsäure u. 16 p. c. Alkalien enthält auf Kalialaun zu verarbeiten und dabei die genannten Alkalien zu gewinnen. Hierzu empfiehlt sich die Methode, welche in der Fabrik von Fikentscher in Zwickau zur Verarbeitung des Haardter Thones in Anwendung ist. Der Lepidolith wird in einem gewöhnlichen Flammofen zu Glas geschmolzen, die Schmelze mit Wasser beschickt, damit sie spröde wird, nach dem Erkalten zerstampft, geschlämmt u. dadurch in feinstes Pulver verwandelt. 100 Thle. desselben werden mit dem gleichen Gewichte Schwefels. von 66° B. unter Anwendung von Dampfwärme in einer mit Blei ausgekleideten Wanne mehrere Stunden lang behandelt, der Brei dann in besondere Tröge gebracht und nach 24 Stdn. mit viel Wasser längere Zeit unter Umrühren gekocht. Die noch heisse Flüssigkeit wird von dem nach $1^1/_2$tägigen Stehen verdichteten Sedimente abgezogen oder besser sofort durch bleierne Filterpressen filtrirt, wieder ausgekocht und abermals filtrirt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nun in mit Dampf geheizten Bleipfannen rasch auf 40° B. eingedampft und zur Krystallisation in flache Bleibottiche gebracht, worin sich nach vollständigem Erkalten alles Rubidium und Cäsium, mit nur wenig Kalium verunreinigt, als Alaun abscheidet. Die von den auskrystallisirten Alaunen getrennte Mutterlauge wird mit der nöthigen Menge einer abgekühlten conc. Potaschelösung unter Umrühren versetzt. Der hierbei entstehende, nur mit Spuren von Eisen verunreinigte Kalialaun scheidet sich während des Erkaltens nahezu vollständig in Mehlform aus. Die von diesem abgezogene noch saure Mutterlauge wird nun stark verdünnt und behufs Abscheidung des letzten Antheiles an Thonerde mit der nöthigen Menge Potasche so lange digerirt, als eine abfiltrirte Probe mit Ammon noch Reaction zeigt. Die von der Thonerde völlig befreite Flüssigkeit wird filtrirt, auf 35° B. eingedampft, wobei sich alles noch vorhandene schwefels. Kali und ein grosser Theil des schwefels. Natrons (als wasserfr. Salz) ausscheidet. Die von diesen Salzen nach dem Erkalten abgegossene Mutterlauge wird wieder erwärmt und mit gepulverter thonerdefreier Soda bis zur möglichsten Ausscheidung des Lithiums versetzt. Die geringe Menge des durch Soda unausfällbaren Lithiums wird aus der mit Ammon versetzten Mutterlauge mittels phosphors. Natrons gefällt, das phosphors. Lithium durch Glühen mit Aetzkalk in Aetzlithium verwandelt, dieses durch Kochen mit Wasser ausgelaugt und, wie angegeben, weiter behandelt. Das mittels Soda gefällte, mit Eisen, Calcium und Magnesium im geringen Grade, mit schwefels. Natrium ziemlich stark verunreinigte Lithiumcarbonat wird in der nöthigen Menge heissen Wassers gelöst und mit Kalkhydrat kausticirt. Die vom unlöslichen Calcium- und Magnesiumcarbonate, bez. vom Calciumphosphate abgezogene kaustische Lithiumlauge dampft man schliesslich auf 40° B. ein, überlässt sie dem freiwilligen Klären und fällt aus der klaren wieder erhitzten Lösung alles Lithium mit reinem verwitterten Natriumcarbonate. Der so erhaltene Niederschlag wird vorerst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, gepresst und getrocknet. Die nach dem Ausfällen des Lithiums verbleibende Aetznatronlauge kann für verschiedene Zwecke verwendet werden. Das auf diese Weise gewonnene Lithiumcarbonat ist vollkommen rein, locker, blendend weiss und färbt die Spiritusflamme prächtig purpurroth. (Pol. J. **224**. 176.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 22. **Chemisches Central-Blatt.** 30. Mai 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Puluj, Ueber *Diffusion der Dämpfe durch Thonzellen.* Zu den Versuchen diente ein Apparat, der im Wesentlichen aus einer Thonzelle bestand, welche in einer Blechbüchse eingeschlossen war und mit einem Kühlapparate und einer vertical aufgestellten Glasröhre in Verbindung stand. Durch die Büchse ging ein mässiger Luftstrom, während in das Innere der Zelle der Dampf einströmte und, an den Wandungen derselben vorbeistreichend, gegen Luft in der Büchse diffundirte. Der Ueberschuss an Dampf, sowie die durchdiffundirte Luft gelangten in den Kühlapparat, wo sich der erstere condensirte und die Luft, gesättigt mit Dämpfen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, in die Glasröhre hineinströmte. Das Volumen der eingeströmten, resp. durchdiffundirten Luft wurde mittels Seifenlamellen oder sehr dünnen mit Seifenwasser in der Röhre suspendirten Glimmerscheibchen gemessen, wodurch auf beiden Seiten der Thonzelle gleicher Druck erhalten werden konnte. Die aus der Büchse ausströmende Luft passirte einen Absorptionsapparat, dessen Gewichtszunahme somit die in einer bestimmten Zeit durchdiffundirte Dampfmenge gab, aus welcher letzteren das Dampfvolumen berechnet wurde. Zwei Versuchsreihen, ausgeführt mit Wasserdampf zwischen 123,8—145,3° und 130,6—144,9° C. ergaben das Resultat, dass, während das Verhältniss der durchdiffundirten Volumina Luft und Dampf constant bleibt und fast genau gleich ist der Quadratwurzel aus dem reciproken Werthe der Dampfdichte, die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt. Versuche mit Alkohol und Aetherdampf ergaben für dieses Verhältniss der durchdiffundirten Volumina etwas grössere Werthe als die aus den theoretischen Dampfdichten berechneten Zahlen. Die Abweichung vom Graham'schen Gesetze, die auch schon bei Gasen beobachtet wurde, ist nicht bei jedem Dampfe gleich gross, und der Vf. lässt es nicht als unwahrscheinlich erscheinen, dass die zwischen Körper- und Dampfmolekülen wirksamen Kräfte, die bei einigen Dämpfen auch stärker hervortreten werden, das Quadratwurzelverhältniss modificiren könnten, und dass ein Fall nicht undenkbar wäre, in welchem ein Dampf von grösserer Dichte durch eine poröse Platte schneller diffundiren würde, als der von kleinerer Dichte, wie es bei absorbirenden Flüssigkeitslamellen der Fall ist und welche Umkehrung des Diffusionsverhältnisses auch in der Osmose der Flüssigkeiten beobachtet wurde.

Indessen ist es als sicher zu betrachten, dass auch die untersuchten Dämpfe nahezu im verkehrten Verhältnisse der Quadratwurzel ihrer Dichten durch Thonzellen diffundiren. Im Anhange zu seiner Abhandlung bespricht Vf. die Dufour'schen Versuche über Diffusion trockener und feuchter Luft durch poröse Platten, weist die Unstatthaftigkeit der Dufour'schen Annahme nach, dass trockne Luft schneller diffundire als feuchte, deren Dichte kleiner ist als die der ersteren, macht die Bemerkung, dass jene Annahme gewisse von Dufour selbst gemachte Versuche unerklärt lassen muss, und, indem er von der Voraussetzung des aus den beschriebenen Versuchen gewonnenen Resultates, dass Wasserdampf schneller diffundirt als Luft, ausgeht, giebt er eine vollständige Erklärung der Dufour'schen Versuche. (Wien. Anz. 1877. 69.)

L. Pfaundler, Ueber die *Temperatur der Dämpfe aus siedenden Salzlösungen.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 463.)

Leop. Loewenherz, Vorläufige Mittheilungen über *thermometrische Fundamentalversuche.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 469.)

P. Cazeneuve und **O. Caillol**, Ueber die *Digestoren; Digesto-Destillator* zum continuirlichen Deplaciren behufs Extraction organischer Substanzen. Die Vff. beschreiben die zu diesem Zwecke empfohlenen Apparate von Payen, Kopp, Maumené und Soubeiran und sodann einen von ihnen selbst construirten, welcher sich namentlich für die Extraction mit Aether und Schwefelkohlenstoff eignen soll. Sie nennen denselben „*appareil digesto-distillateur à déplacement continu*" und geben eine Abbildung dazu. (Journ. Pharm. Chim. [4] **25.** 265.)

Rob. Muencke, *Gas- und Gebläselampen mit erwärmter Luft und Doppelaspirator.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 538.)

3. Anorganische Chemie.

A. Ladenburg, Ueber *Ammoniumverbindungen.* Bemerkung auf die Erwiderung von V. Meyer, S. 290. (Ber Chem. Ges. **10.** 561.)

T. Fairly, Ueber *Wasserstoffsuperoxyd* und *metallische Superoxyde*, nebst Versuchen zur Bestimmung der Bildungswärme des Sauerstoffmoleküles. (Forts. von S. 210) Natriumsuperoxyd; neue Oxyde und Verbindungen des Urans, höhere Oxyde von Wolfram u. Molybdän. (J. Chem. Soc. **31.** 1877. I. 125; C.-Bl. 1876. 130. 594.)

G. Still. Johnson, Ueber *Kaliumtrijodid.* (Journ. Chem. Soc. **31.** 1877. I. 249; C.-Bl. 1877. 35. 97.)

J. W. Mallet, Ueber *Stickstoffaluminium* und die Einwirkung von Aluminium auf kohlens. Natron bei hoher Temperatur. (Ann. Chem. **186.** 155; C.-Bl. 1877. 35.)

Ph. de Clermont und **H. Guiot**, Ueber das *Schwefelmangan.* Die Umwandlung des fleischrothen Schwefelmangans in grünes Sulphid hat schon häufig die Aufmerksamkeit der Chemiker angeregt. Die Versuche der Vff. haben zur Auffindung einiger neuen Fälle geführt und zwar unter Bedingungen, unter denen die Bildung des grünen Sulphides bis jetzt nicht beobachtet worden ist. Die Wiederholung der Versuche von Muck (Ztschr. f. Chem. **5.** 580 und **6.** 6; C.-Bl. 1870. 22) führte zu einer Bestätigung der Resultate, doch sind die Vff. mit diesem Chemiker in anderen Punkten nicht einverstanden. Wenn das fleischrothe Sulphid 48 Stdn. lang mit Wasser auf 250° erhitzt wird, so erleidet es nicht die geringste Veränderung; bei 305° aber geht es in Berührung mit wenig Wasser in das grüne Sulphid über. Auf 250° in geschlossener Röhre für sich erhitzt ändert es die Farbe nicht. Durch Kochen mit Ammoniak unter fortwährendem Ersatz des letzteren erleidet es selbst nach 5 Stdn. keine Veränderung. Wenn man aber die Mischung in einem geschlossenen Rohre auf 220° erhitzt, so ist nach 24 Stdn. die Umwandlung erfolgt. Muck, der die Einwirkung des Ammoniaks bereits bei 150° studirt hatte, ist zu negativen Resultaten gekommen. Verdünnte wässerige oder alkoholische Kalilösung 20 Stdn. lang auf 150° mit dem fleischrothen Sulphide erhitzt, verändert dasselbe nicht; mit Chlorkaliumlösung auf 200° in geschlossener Röhre erhitzt, wird es weisslichgrau. Schwefelwasserstoffwasser an freier Luft mit dem rothen Sulphide gekocht lässt letzteres unverändert; doch tritt (im Widerspruch mit der Angabe von Muck) Grünfärbung ein, wenn man die Erhitzung in einem geschlossenen Gefässe auf 220° vornimmt. Alkalische Sulphide bringen weder an freier Luft, noch im geschlossenen Rohre beim Erwärmen eine Veränderung hervor. Kaliumsulphhydrat ändert bei 200° die Farbe in Violet. Ein Gemenge von Ammoniumsulphhydrat u. alkalischem Sulphid bringt die Grünfärbung leicht hervor, wenn man in einem geschlossenen Rohre arbeitet. Nach Muck ist es unmöglich, das kohlensaure Mangan in grünes Sulphid zu verwandeln. Vf. hat indess diese Umwandlung bewirkt, indem er das frisch gefällte Carbonat an freier Luft mit Schwefelammonium kochte. In einem geschlossenen Rohre tritt diese Umwandlung vollständig ein. Dasselbe Carbonat giebt mit alkalischen Sulphiden u. mit Schwefelwasserstoff nur fleischrothes Sulphid und zwar sowohl an freier Luft als auch in geschlossenem Rohre bei hoher Temperatur. Wenn man das rothe Sulphid in einem Strome trockner Kohlensäure oder trocknem Ammoniak über einer Gaslampe erhitzt, so verwandelt es sich in grünes Sulphid. Nach Geuther (Jen. Ztschr. f. Med. u. Naturw. **2.** 127; Jahresber. 1865. 226) soll sich das gefällte Sulphid beim Gefrieren der Lösung, in der es sich befindet, in grünes verwandeln. Muck hat das Gegentheil beobachtet. Die Vff. haben diese Versuche wiederholt und variirt, indem sie bis zu —15° abkühlten, doch konnten sie die Geuther'sche Beobachtung nicht bestätigen. Nachdem dagegen das Gemenge aus der Kältemischung entfernt war und die gewöhnliche Lufttemperatur wieder angenommen hatte, verwandelte sich die rothe Farbe stets in Grün. Man hat angenommen, dass das grüne Sulphid ein Oxysulphid ist; auch dieser Annahme widersprechen die von den Vff. angestellten Versuche. Wenn man das rothe Sulphid in ausgekochtem Wasser vertheilt und das Ganze in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre bringt, so bildet sich nach Hinzufügung von Schwefelammonium

inmitten der sauerstoffreien Mischung alsbald das grüne Sulphid. Führt man diesen Versuch in der mit Quecksilber gefüllten Röhre bei Gegenwart einer abgemessenen Menge von Luft aus, so findet dieselbe Umwandlung Statt, ohne dass sich das Luftvolumen irgendwie vermindert. Muck giebt an, dass das grüne Sulphid 7 p. c. Wasser enthält; von der Zusammensetzung des rothen Sulphides hat keiner der genannten Autoren etwas erwähnt. Die Vff. trockneten deshalb das grüne Sulphid bei 105° in einem Strome trocknen Wasserstoffgases, um die Verbrennung zu vermeiden. 1 Thl. des getrockneten Präparates wurde sodann gewogen, in einem Strome von Schwefelwasserstoff stark geglüht und abermals gewogen, wobei sich keine Gewichtsveränderung ergab. Man darf daraus schliessen, dass das grüne Sulphid bei 105° wasserfrei ist. Das rothe Sulphid dagegen ist ein Hydrat, wie folgendermaassen dargethan wurde. Es wurde bei 105° im Wasserstoffstrome getrocknet und dann in einem Schwefelwasserstoffstrome geglüht. Hierbei wurde es grün und erlitt einen Gewichtsverlust, welcher nahezu 9 p. c. betrug. Das rothe Sulphid hält also bei 105° noch 9 p. c. Wasser zurück. Trocknet man das grüne Sulphid im Vacuum über Schwefelsäure, bis es keinen Gewichtsverlust mehr erleidet u. glüht es dann in einem Strome von Schwefelwasserstoff, so tritt eine Gewichtsverminderung von 13,39 p. c. ein. Wiederholt man denselben Versuch mit dem rothen Sulphid, so beträgt der Gewichtsverlust 18,84 p. c. Eine andere Verschiedenheit zeigen die beiden Sulphide in Betreff ihrer Löslichkeit in Ammoniaksalzlösungen. Beide lösen sich in Salmiaklösung, doch von dem grünen in 100 C.-C. nur 0,0884, von dem rothen 0,426, also etwa 5 Mal mehr. Ferner ist das rothe Sulphid bekanntlich amorph, während das grüne krystallinisch ist. Dies brachte die Vff. auf die Vermuthung, dass die Transformation vielleicht mit einer Lichtentwickelung verbunden sein möchte, doch konnte eine solche niemals beobachtet werden. Beide Sulphide widerstehen, sowohl in einer Flüssigkeit vertheilt als auch in trocknem Zustande der Oxydation, unterliegen einer solchen aber unter gewissen Umständen mit besonderer Leichtigkeit. Comprimirt man die gut ausgewaschene, noch feuchte grüne Verbindung stark und zerreibt sie sodann sogleich oder nach einigen Stunden, so tritt eine Erwärmung ein, wobei Wasserdampf entweicht, und zwar konnte man bei 10 Grm. Substanz eine Temperaturerhöhung bis auf 60° bemerken. Auch das rothe Sulphid verhält sich in dieser Weise.

Nach allen diesen Ergebnissen dürfen wohl die beiden Mangansulphide als isomere Modificationen einer und derselben mehr oder weniger wasserhaltigen Verbindung betrachtet werden. Endlich haben die Vff. versucht, das grüne Sulphid wieder in das rothe zurück zu verwandeln, doch immer ohne Erfolg. (C. r. **84**. 653.)

M. Rosenfeld, Beitrag zur Kenntniss des *normalen und basischen Bleichromates*. Bereitet man aus Chromgelb und Kalilauge eine breiige Masse und legt ein Stück festes ganz wasserfreies Aetzkali hinein, so bemerkt man nach einigen Stunden die Ausscheidung von gelben, unter dem Mikroskope als Prismen erscheinenden Krystallen und neben diesen die Bildung von goldgelben Schüppchen. Jene sind normales Kaliumchromat und diese Bleioxyd. Wenn beide durch Behandlung mit Wasser getrennt werden sollen, so verwandeln sie sich rasch in ein ziegelrothes Gemisch von Chromgelb und Chromroth. (Indess ist es dem Vf. auf eine andere näher beschriebene Weise gelungen, die Trennung zu bewirken.) Dieses Verhalten führte zu folgenden Resultaten: Verreibt man Bleioxyd und Kaliumchromat im Verhältnisse von 2 Mol. zu 1 Mol. zu einem sehr feinen Pulver und überschichtet dasselbe mit wenig Wasser, so verwandelt es sich in rothes basisches Bleichromat. Oftmaliges Verreiben befördert wesentlich die Bildung desselben. Noch schneller erhält man das Chromroth, wenn man das Gemenge erhitzt und mit warmem Wasser übergiesst. Wird Kaliumchromat im Ueberschusse angewandt, so bildet sich Chromgelb. (J. prakt. Chem. [N. F. **15**. 239.)

M. P. Muir, Ueber neue *Wismuthverbindungen*. Seinen früheren Mittheilungen (S. 19) fügt Vf. jetzt noch Folgendes hinzu. Wismuthchromat, $3Bi_2O_3,2CrO_3$, wird erhalten durch Einwirkung von heisser Kalilauge auf Chromat, $3Bi_2O_3,7CrO_3$. Die Bildung der Verbindungen $Bi_2O_5xH_2O$ und $Bi_2O_4xH_2O$ durch Einwirkung von Chlor auf in heisser Kalilauge vertheiltes Wismuthoxyd wird näher beschrieben und gezeigt, dass das Wismuthoxyd, Bi_2O_5,H_2O, wenn es in einer Säure gelöst und durch ein Alkali niedergeschlagen wird, immer das Hydrat $Bi_2O_3xH_2O$ giebt, mag die Lösung vorher mit reducirenden Agentien behandelt worden sein oder nicht. Vf. discutirt zum Schluss die Formeln der 6 bekannten Wismuthhydrate und giebt noch einen Anhang über die Einwirkung von Kaliumferrocyanür auf Wismuthlösungen, wonach bei Gegenwart von Salpetersäure zuerst das Wismuthferrocyanür, $Bi_4,5FeCy_6$, entsteht, welches bald in das Cyanid, $Bi_3,5FeCy_6$, übergeht. (Chem. N. **35**. 122.)

4. Organische Chemie.

Wischnegradsky, Ueber *isomere Amylene*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 261; C.-Bl. 1877. 164.)

Fr. Hofmeister, Ueber die *Kupfersalze des Leucins, Tyrosins, der Asparaginsäure u. der Glutaminsäure*. Vf. bespricht die Zusammensetzung und die Löslichkeitsverhältnisse

dieser zum Theil unvollständig, zum Theil noch nicht beschriebenen Salze. (Wien. Anz. 1877. 59.)

Fr. Hofmeister, Ueber das *Lösungsvermögen der Amidosäuren für Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit.* Vf. zeigt auf Grund quantitativer Versuche, dass je ein Molekül Glycin, Sarkosin, Leucin, Glutaminsäure und Tyrosin je ein halbes Atom, ferner ein Molekül Asparaginsäure und Asparagin je ein ganzes Atom Kupfer in alkalischer Flüssigkeit gelöst zu erhalten im Stande ist, und dass der Lösungsvorgang auf der Bildung einer chemischen Verbindung, wahrscheinlich eines den Verbindungen des Kupferoxydes mit Alkalien analogen Doppelsalzes beruht. (Wien. Anz. 1877. 60.)

Menschutkin, Ueber *Tartronaminsäure.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 261; C.-Bl. 1877. 52.)

Ad. Claus und **G. Stein,** *Einwirkungen von Natrium auf Epichlorhydrin.* Die Vff. bemerken, dass, wie schon viele andere Chemiker gefunden haben, bei der Darstellung des Epichlorhydrins durch Behandeln von Dichlorhydrin mit Natron- oder Kalihydrat nur eine geringe Ausbeute erzielt wird; sie konnten niemals mehr als 30 p. c. erhalten, während theoretisch 71,7 p. c. verlangt werden. Die Ursache finden sie darin, dass etwa die Hälfte des in Reaction gebrachten Dichlorhydrins stets in Glycerin verwandelt wird. Bei Wiederholung der Versuche von Hübner und Müller (Einw. von Natrium als Epichlorhydrin in ätherischer Lösung) erhielten sie (1870. 659) neben anderen Producten (Akrolein, Allylalkohol und unverändertem Epichlorhydrin) auch eine bei 220—230° siedende flüssige Verbindung, welche bei der Analyse Zahlen gab, die mit den von Hübner und Müller erhaltenen harmonirten. Allein sie fanden, dass die Substanz noch Chlor enthielt, was jedenfalls auf einer Verunreinigung beruht, von der sie das Präparat noch nicht zu befreien vermochten. (Ber. Chem. Ges. **10.** 556.)

J. Dewar, Untersuchungen über die *Chinolinreihe: Umwandlung von Leukolin in Anilin.* Ueber die Bildung und die Eigenschaften der Dicarbopyridinsäure wurde in einer früheren Arbeit berichtet (1871. 198). Diese Säure steht zu dem Pyridin in derselben Beziehung wie die Phtalsäure zu dem Benzol. Daraus wurde abgeleitet, dass die Elemente des Pyridins und des Chinolins unter sich die gleichen Reactionen haben wie das Benzol und das Naphtalin. Diese Analogien treten durch folgende Zusammenstellung hervor:

$\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\C_2H_2\\C_2H_2\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_2H_2\\C_2H_2\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_2H_2\\C_6H_4\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\CNH\\C_2H_2\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}C_5H_3N\\C_2H_2\\C_2H_2\end{matrix}\right.$
Benzol	Naphtalin	Anthracen	Pyridin	Chinolin.

Das Pyridin wird durch Destillation der Dicarbopyridinsäure mit Natronkalk dargestellt. Man versuchte auf gleiche Weise eine analoge Säure aus dem Leukolin des Steinkohlentheers darzustellen, welches immer mit seinem Homologen, dem Iridolin, gemischt ist. Zu diesem Zwecke wurden 129 Grm. Leukolin in 1 Aeq. Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit 100 Grm. Kaliumpermanganat oxydirt. Die schwach alkalische Lösung wurde von dem Manganoxyd abfiltrirt und auf ein kleines Volum gebracht, wobei sich eine reichliche Menge krystallisirten schwefelsauren Kaliums abschied. Die Mutterlauge hiervon, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, gab ein Gemenge mehrerer harzigen Säuren. Dieses Gemenge wurde längere Zeit mit Wasser gekocht, filtrirt und mit Thierkohle entfärbt, worauf sich beim Abkühlen Krystalle einer wohlcharakterisirten Säure, der *Leukolinsäure* $C_9H_9NO_3$, abschieden. Diese schmilzt bei 162° C., verdampft langsam bei 110° und ertheilt beim Kochen mit Wasser dem Dampf einen charakteristischen Geruch. Die Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether, färbt sich durch Oxydation schwach, welche schon eintritt, während sie aus den genannten Lösungen krystallisirt. Ihre Salze sind löslich mit Ausnahme des Blei-, Quecksilber- und Eisensalzes. Das Silbersalz krystallisirt in feinen Nadeln. Man kann annehmen, dass die Säure durch eine der beiden folgenden Reactionen entsteht:

$$C_9H_7N \text{ (Leukolin)} + O_2 + H_2O = C_9H_9NO_3, \text{ oder } C_{10}H_9N \text{ (Iridolin)} + O_5 = C_9H_9NO_3 + CO_2$$

Die erstere Formel repräsentirt wahrscheinlich die hauptsächlichste Quelle für die Entstehung der Säure. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt wird die Leukolinsäure braun, verliert Wasser, giebt ein öliges, später fest werdendes Sublimat und hinterlässt poröse Kohle. Das flüchtige Product ist wahrscheinlich ein Anhydrid; es regenerirt beim Sieden mit Wasser die ursprüngliche Säure. Mit Natronkalk zur schwachen Rothgluth erhitzt scheidet die Säure Kohle ab und giebt ein öliges alkalisches Destillationsproduct, welches in verdünnter Salzsäure löslich ist und die charakteristischen Reactionen des *Pyrrols* giebt. Nach Beseitigung des Pyrrols aus dem Oel zeigt der Rückstand die physikalischen und chemischen Eigenschaften des *Anilins* mit Ammoniak gemischt. Das Kalisalz der rohen (nicht der reinen) Säure mit Natronkalk destillirt giebt ausser Anilin und Pyrrol eine geringe Menge einer Nitrilbase. Für sich erhitzt schmilzt das Kalisalz, Anilin entweicht mit Wasserdampf und es bleibt ein

Gemenge von kohlensaurem Kalium und Kohle zurück. Wenn das Kalisalz mit überschüssigem Kali geschmolzen wird, so entwickelt sich Ammoniak und in der wässrigen Lösung der Schmelze findet man Salicylsäure. Wahrscheinlich ist das erste Product der Schmelzung Anthranilsäure, welche sich dann in Ammoniak und Salicylsäure umsetzt:

$$C_9H_9NO_3 \text{ (Leukolinsäure)} + 3H_2O = C_7H_7NO_2 \text{ (Anthranilsäure)} + 2CO_2 + H_8,$$
$$C_7H_7NO_2 \text{ (Anthranilsäure)} + H_2O = C_7H_6O_3 \text{ (Salicylsäure)} + NH_3.$$

Eine Reihe ähnlicher Reactionen giebt der Indigo beim Schmelzen mit Kali. Die Entstehung der Salicylsäure erklärt das Auftreten von Ammoniak neben Anilin beim Erhitzen der Leukolinsäure mit Natronkalk. Wenn man eine Lösung der Leukolinsäure in Glycerin bis zum Siedepunkte des letzteren erhitzt, so erhält man durch Destillation Glycerin, Anilin und eine geringe Menge einer Substanz mit den Eigenschaften des Indols, welches wahrscheinlich nach der Gleichung $C_9H_9NO_3 = C_8H_7N + H_2O + CO_2$ entsteht. Diese Reaction erscheint möglich wegen der Relationen des Indols zum Anilin, weil das Indol leicht durch Reduction des Isatins erhalten wird und letzteres beim Schmelzen mit Kali, Anilin, kohlensaures Kalium und Wasserstoff giebt. Das Pyrrol und das Pyridin haben zu einander eine ähnliche Relation wie die, welche zwischen dem Indol und dem Chinolin besteht:

$\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\NH\\C_2H_2\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\CNH\\C_2H_2\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\NH\\C_2H_2\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\CNH\\C_2H_2\end{matrix}\right.$
Pyrrol	Pyridin	Indol	Chinolin.

In Erwägung der Beständigkeit und der Bildungsweise dieser Basen ist es wahrscheinlich, dass sie durch gleichzeitige Einwirkung von Acetylen und seiner Derivate auf Cyanwasserstoffsäure entstehen; ebenso wie 3 Mol. Acetylen durch Condensation Benzol geben, können 2 Mol. Acetylen und 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure Pyridin liefern. Ramsay hat gefunden, dass, wenn man ein Gemenge von Acetylen und Cyanwasserstoffsäure durch eine rothglühende Röhre leitet, diese Basen sich bilden. Das Pyrrol kann durch Substitution von Ammoniak für Cyanwasserstoffsäure entstehen. Da indess das zu diesen Versuchen benutzte Acetylen eine kleine Menge Bromäthylen enthielt, so ist es möglich, dass die letztere Reaction zwischen dieser Substanz und dem Ammoniak stattgefunden hat. Bei dieser Reaction bildet sich nur wenig Pyrrol; die Hauptsubstanz ist Cyanammonium. (C. r. **84**. 611.)

E. Blankenhorn, Ueber *Einwirkung von Sulphocyansäure in statu nascendi auf Alkohole*. Lössner hat früher (1873, 775) durch Einw. von Phosphorchlorür auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung einen Körper von der Formel $C_8H_{18}H_4S_4O$ erhalten. Vf. hat den Gegenstand weiter verfolgt. Er verfuhr auf verschiedene Weise und gewann durch Zutropfen von Phosphorchlorür zu heisser conc. alkoholischer Sulphocyankaliumlösung eine Verbindung $C_4H_8N_2S_2O$: Kleine, weisse, seidenglänzende, äusserst leichte Krystallnadeln von bitterem Geschmack, ohne Geruch, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt fällt mit dem Zersetzungspunkte nahe zusammen und liegt zwischen 170 und 175°. Weitere Versuche zeigten, dass dieser Anwendung von Phosphorchlorür in der Weise erhalten werden kann, dass man Sulpho-Körper auch ohne cyankalium mit Alkohol, der zuvor mit Salzsäuregas gesättigt worden ist, erhitzt, wodurch dann die Sulphocyanwasserstoffsäure in statu nascendi auf den Alkohol ein wirkt: $2HCNS + C_2H_5OH = C_4H_8N_2S_2O$. Was die Constitution dieser Verbindung betrifft, so nimmt Vf. sie vorläufig als zweifach geschwefelten *Allophansäureäthyläther*, $NH<\begin{matrix}CS-NH_2\\CN-OC_2H_5\end{matrix}$ an. Dieser Aether giebt nicht, wie erwartet wurde, durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak ein zweifach geschwefeltes Biuret, sondern Sulphoharnstoff. Mit weiteren Untersuchungen ist Vf. beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 445.)

L. Medicus, *Spaltung des Glyoxalylharnstoffs*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 544.)

Pet. Griess, Neue Untersuchungen über *Diazoverbindungen*: Ueber die *Einwirkung der Diazoverbindungen auf tertiäre Amine*. Dass die Diazoverbindungen mit primären Aminen eine eigenthümliche Classe von Doppelverbindungen bilden, ist bekannt. Später hat Vf. gefunden, dass auch mit secundären Aminen (Aethylanilin etc.) Verbindungen entstehen, doch hat er darüber nichts veröffentlicht. In der vorliegenden Untersuchung zeigt er, dass diese Verbindungen auch im Stande sind, sich mit tertiären Aminen direct zu vereinigen. Diese sind gemischte Azoamidobenzole (Azoamidodibenzole), welche anstatt der Gruppe H_2N entweder $(CH_3)_2$ oder $(C_2H_5)N$ enthalten. Vf. beschreibt folgende Verbindungen aus dieser Classe: Azobenzol-Diäthylamidocarboxylbenzol, $C_6H_5N = NC_6H_3(C_2H_5)_2N,COOH$, Azobenzol-Dimethylamidocarboxylbenzol, $C_6H_5N=NC_6H_3(CH_3)_2N,COOH$, Azocarboxylbenzol-Dimethylamidobenzol, $COOH,C_6H_4N = NC_6H_4(CH_3)_2N$, Azobenzol-Dimethylamidobenzol, $C_6H_5N=NC_6H_4(CH_3)_2N$, Azosulphoxylbenzol-Dimethylamidobenzol, $SO_2H,C_6H_4N=NC_6H_4(CH_3)_2N$, Metazocarboxylbenzol-Detadimethylamidocarboxylbenzol, $COOH,C_6H_4N=NC_6H_3(CH_3)_2N,COOH$. (Ber. Chem. Ges. **10**. 525.)

R. Gnehm und **K. Forrer**, Ueber Darstellung einer *Toluoldisulphosäure*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 542.)

R. Fittig und **A. Bantlin**, Ueber die *Umwandlung des Metanitrophenols in Trinitroresorcin*. Nach längerer Unterbrechung haben die Vff. ihre Untersuchung über das Metanitrophenol (1875. 180) wieder aufgenommen. Dabei hat sich sofort ein Irrthum hinsichtlich der Natur einer der früher kurz erwähnten Körper herausgestellt, mit dessen Berichtigung sie nicht bis zum Abschluss der Arbeit haben warten wollen. Die gut krystallisirte Verbindung, welche beim Behandeln des Metanitrophenols oder der beiden isomeren Dinitrophenole mit conc. Salpetersäure entsteht, ist nicht, wie früher in Folge einer gut stimmenden, aber trotzdem unrichtigen Analyse angenommen wurde, Trinitrophenol, sondern Trinitroresorcin (Styphninsäure). Zugleich mit der dritten Nitrogruppe ist die Hydroxylgruppe in das Molekül eingetreten. Die Analyse einer Anzahl von Salzen und die wiederholte Analyse der freien Säure, wie auch die vollkommene Uebereinstimmung in allen Eigenschaften machen dies unzweifelhaft. Es ist sehr bemerkenswerth, dass bei einer bestimmten Stellung der Nitrogruppen die Hydroxylgruppe so leicht in das Benzol eintritt. Bekanntlich hat Gauss (1874. 676) vor Kurzem gefunden, und Salkowski (1875. 469) bestätigt, dass die Styphninsäure auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Orthonitrobenzoësäure entsteht. (Ber. Chem. Ges. **10**. 524.)

Ad. Claus und **Poppe**, Zur Kenntniss der *Mellithsäure*. Reine Mellithsäure gewannen die Vff. aus sehr unreinem erdigen', fast schwarzen Honigsteine, indem sie die gepulverte Masse mit conc. Ammoniak 10—12 Stunden lang gelinde erwärmten, dann zum Kochen erhitzten, heiss filtrirten, das schwarze Filtrat eintrockneten, den trockenen Rückstand mehrere Stunden lang auf 120—130° erhitzten und mit kochendem Wasser auszogen. So wurde eine fast farblose Lösung erhalten, aus der reines mellithsaures Ammoniak auskrystallisirte. Dieses wird gelöst, mit essigsaurem Blei gefällt und der weisse Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, worauf man durch Eindunsten des Filtrates ganz reine Mellithsäure erhält. Dieselbe hat in ihrem Verhalten manche Analogie mit der dreibasischen Phosphorsäure. Ihren neutralen Salzen wird durch Eindampfen mit Salzsäure ein Theil der Base entzogen, wobei saure, in Alkohol lösliche Salze entstehen. Ferner treibt sie aus Chlormetallen beim Erhitzen der gemischten conc. Lösungen ebenfalls unter Entstehung saurer mellithsaurer Salze Salzsäure aus. Endlich geben verdünnte Mellythsäurelösungen mit ammoniakalischen Magnesialösungen krystallinische, dem Tripelphosphat sehr ähnliche Niederschläge von der Formel $(NH_4)_2Mg_3.C_{12}O_{12} + 15H_2O$, die in heissem Wasser schwer löslich, durch Umkrystallisiren in grossen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen erhalten werden können. Um durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Mellithsäure Hexachlorid, ein sechsfaches Aceton darzustellen, wurde zunächst die Darstellung des Hexachlorids durch Einwirkung von PCl_5 versucht. Hierbei entstehen reichliche Mengen von Nebenproducten, und jenes selbst ist nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether rein zu erhalten. Es krystallisirt aus Aether und Benzol in harten, glasglänzenden, prismatischen Krystallen, die bei 190° schmelzen und etwa bei 240° sublimiren. Auch ein Oxychlorid von der Formel $C_{12}H_6Cl_2$ wurde erhalten. Mit der Untersuchung des Productes der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Hexachlorid sind die Vff. beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 559.)

K. Dyckerhoff, Beiträge zur Kenntniss des *gechlorten Acetophenons*. 2. Mitth. Forts. von S. 213. (Ber. Chem. Ges. **10**. 531.)

C. Klein und **Ch. Trechmann**, *Krystallographische Untersuchung amidartiger Derivate des Hydroxylamins*. (Ann. Chem. **186**. 76.)

A. Rosenstiehl, Ueber die *Theorie der Anilinschwarzbildung*. (Pol. J. **223**. 638; CB. 1876. 457.)

Alb. Atterberg, Zur Kenntniss der *α-Derivate des Naphtalins*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 547.)

E. Schunck und **H. Roemer**, Zur Kenntniss des *Purpurins. Verwandlung des Purpurins in Chinizarin*. Reines, von Alizarin freies Purpurin, $C_{14}H_8O_5$, ist leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe (nach Strecker und Wolff mit rother Farbe), krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten; ihre Farbe schwankt von orangenroth bis orangengelb. Aus starkem Alkohol krystallisiren kleinere, tiefroth gefärbte Nadeln, welche wasserfrei sind. Die wasserhaltigen Krystalle werden bei 100° tiefroth und wasserfrei. Das Purpurin fängt nicht, wie Schützenberger angiebt, bei 250° sondern bei 150° an zu sublimiren. Das Sublimat besteht aus federartigen und nadelförmigen Krystallen. Ein grosser Theil verkohlt. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°. (Hierauf folgt im Original eine ausführliche Angabe der Löslichkeitsverhältnisse in verschiedenen Flüssigkeiten und der Reactionen.) Von Derivaten wurden dargestellt: das Triacetylpurpurin, $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$, und eine Bromverbindung, $C_{14}H_7BrO_5$. Als die Vff. das Purpurin längere Zeit auf 300° erhitzten, fanden sie unter den Zersetzungsproducten Chinizarin, welches sich, wie sich ergab, durch die Einwirkung der Wärme aus dem Purpurin gebildet hatte. Um alles Purpurin in dieser Weise umzuwandeln, ist eine lang andauernde hohe Temperatur nöthig. Man thut besser, das Rohr mit dem Purpurin nur 6—7 Stunden auf

300° zu erhitzen und dann das Chinizarin vom unangegriffenen Purpurin und Nebenproducten auf folgende Weise zu trennen. Zunächst kocht man einige Male mit verdünnter Sodalösung; diese nimmt den grössten Theil des unveränderten Purpurins, sowie der Nebenproducte auf, darauf mit verdünnter Kalilauge. In diese Lösung leitet man Kohlensäure ein, hierbei fällt hauptsächlich das Chinizarin und das Purpurin bleibt in Lösung. Der Niederschlag wird durch Salzsäure zersetzt, gewaschen, wieder in Alkali gelöst und von Neuem Kohlensäure eingeleitet und dies Verfahren so oft wiederholt, bis kein Purpurin mehr im Filtrat nachzuweisen ist. Der Niederschlag besteht aus fast reinem Chinizarin, dem nur geringe Quantitäten eines in Alkohol unlöslichen Körpers beigemengt sind. Dieses zuerst von Auerbach (1871) zur Reinigung des Alizarins angegebene Verfahren eignet sich vortrefflich, ja es ist vielleicht das beste für die Trennung kleiner Mengen Purpurin vom Alizarin. (Ber. Chem. Ges. **10.** 550.)

P. Friedländer, Ueber eine *neue Säure aus Phenanthrenchinon.* Vf. beschreibt die Darstellung und Eigenschaften der vor Kurzem (S. 214) erwähnten *Diphenylenglykolsäure* genauer. Er hat davon verschiedene Salze sowie den Aethyläther dargestellt. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt giebt sie Kohlensäure und Wasser und bildet ein harziges Product, welches zum grössten Theile aus den von Barbier (1875. 533) beschriebenen *Fluorenäther* $(C_{13}H_9)_2O$ besteht. Das Natriumsalz der Säure auf 120° erhitzt giebt *Fluorenalkohol.* Von Chromsäuremischung wird die Diphenylenglykolsäure angegriffen, wobei *Diphenylenketon* entsteht. Endlich entsteht aus ihr durch Behandlung mit conc. Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor eine neue Säure von der Formel $C_{14}H_{10}O_2$, welche Vf. *Diphenylenessigsäure* oder auch *Fluorencarbonsäure* nennt. Dieselbe bildet sich aus der Diphenylenglykolsäure durch Reduction der OH-Gruppe:

$$(C_6H_4)_2COHCO_2H + JH = (C_6H_4)_2CHCO_2H + H_2O + J.$$

Die Zusammensetzung der Säure wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt. Der Aethyläther bildet kleine harte Krystalle vom Schmelzpunkt 165°. Durch Behandlung der in Wasser suspendirten Diphenylenglykolsäure mit Brom wurde ein Disubstitutionsproduct von der Formel $C_{14}H_8Br_2O_3$ erhalten. Der Aethyläther dieser Dibromdiphenylenglykolsäure krystallisirt aus Aether in kleinen glänzenden, bei 150—151° schmelzenden Prismen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 534.)

P. Cazeneuve und **O. Caillol,** *Extraction und Bestimmung des Piperins im Pfeffer.* Die Vff. haben das *Kalkverfahren*, welches sie zur Extraction einer grossen Anzahl von Alkaloiden benutzt haben, auch auf das Piperin ausgedehnt. Man mischt den gepulverten Pfeffer mit seinem zweifachen Gewichte gelöschten Kalkes und einer hinreichenden Menge Wasser, um damit einen dünnen Brei zu erhalten. Man erhitzt das Ganze ¼ Stunde lang zum Sieden, wobei, wie sich die Vff. überzeugt haben, das Piperin in keiner Weise verändert wird. Dann trocknet man im Wasserbade ein und erschöpft das zerriebene trockene Pulver in einem Deplacirungsapparate mit Aether. Der Aether wird dann zum Theil abdestillirt und der Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei man grosse, schwach gelblich gefärbte Krystalle von Piperin erhält. Diese kann man nochmals aus Alkohol umkrystallisiren, um sie in Form grosser Prismen zu erhalten; doch ist bereits das Product der ersten Extraction rein genug, um den Gehalt des Pfeffers an Alkaloid bestimmen zu können. Die Vff. arbeiteten mit 10 Grm. Pfeffer, verdunsteten schliesslich die ätherische Extraction in einer gewogenen Schale und trockneten den Rückstand in der letzteren bei 100°. So erhielt man bei Sumatra-Pfeffer im Mittel von 4 Proben 8,10 p. c., bei schwarzem Singapore-Pfeffer 7,15 p. c., bei weissem 9,15 p. c. und bei Penang-Pfeffer 5,24 p. c. Der weisse Singapore-Pfeffer ist hiernach der an Piperin reichste, was sich sehr leicht durch das Nichtvorhandensein der indifferenten Samenschale erklärt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 290.)

A. H. Church, Ueber das *Coleïn.* (Journ. Chem. Soc. **31.** 1877. I. 253; C.-Bl. 1877. 85.)

Fr. Goppelsröder, *Elektrochemische Studien über die Benzolderivate.* 2. Elektrolyse einer Anilinsalzlösung mit Ueberschuss von Anilin. 3. Elektrolyse der Toluidine. 4. Elektrolyse der Gemische des Anilins und der Toluidinisomeren. 5. Elektrolyse der Anilin- und Toluidinsalze in Gegenwart von Nitrat, Nitrit oder Chlorat des Kaliums in wässeriger Lösung. (Pol. J. **223.** 317. 634.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Haenlein, Ueber die *Bestimmung des spec. Gew. der Samen.* (Landw. Vers.-Stat. **20.** 171.)

W. Walitzky, Ueber die *chemische Natur des Gehirncholesterins.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 262; C.-Bl. 1876. 711.)

Brownen, *Tellur als Verunreinigung der officinellen Wismuthpräparate.* In England ist es verschiedentlich vorgekommen, dass Personen nach dem Gebrauche von salpetersaurem oder kohlensaurem Wismuthoxyd einen unerträglich stinkenden Athem, ja selbst eine solche Hautausdünstung bekamen. Vf. vermuthete zuerst, dass dies von einem Arsengehalte der

Präparate herrühre, die Untersuchung bestätigte dies aber nicht, dagegen wurde es sehr wahrscheinlich, dass Tellur die Ursache sei. Er kochte das salpetersaure Wismuthoxyd mit Kalilauge, trocknete ein, mischte mit Kohle und glühte. Die Schlacke gab mit Wasser eine rothe Lösung, die mit Schwefelammonium vermischt und dann mit Essigsäure gefällt einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur gab. (Pharm. J. and Transact. 1876. 561; Arch. Pharm. [3] **10**. 265.)

M. Mourrut, *Krystallisirtes Coniin-Hydrobromat.* In einer unlängst vor der „Société de thérapeutique" vorgetragenen Arbeit beschrieb der Vf. verschiedene Versuche, krystallisirte Salze des Coniins zu erhalten. Seine ersten Experimente wurden mit verschiedenen Säuren und mit gewöhnlichem hellbraunen Coniin angestellt und hierbei allerdings Krystalle erhalten; doch zeigten sich dieselben durch eine braune Materie verunreinigt, die nicht ohne grossen Verlust zu entfernen war. Es wurde daher das nahezu farblose deutsche Coniin in Verwendung gezogen und lieferte dasselbe sehr leicht Krystalle. Das am besten erhältliche Salz war das Hydrobromat, welches durch einfache Behandlung des Alkaloids mit der Säure bereitet wurde. Bei Anwendung von braunem Coniin war eine merkliche Temperaturerhöhung bemerkbar, es entwichen weisse Dämpfe und der charakteristische Coniingeruch trat hervor; dann wurde die Mischung grünlich und endlich schwarz mit röthlichem Strich. Nach kurzer Zeit begannen sich Krystalle zu bilden, die mit den braunschwarzen Substanzen der Lauge verunreinigt waren, aber dennoch durch wiederholtes Umkrystallisiren farblos erhalten wurden. Doch war der Verlust bei einem unreinen Alkaloid wie schon bemerkt bedeutend. Bei der Bereitung aus farblosem Coniin giebt der Vf. das Alkaloid in ein Krystallisationsgefäss mit einem Streifen von blauem Lackmuspapier, dann wird verdünnte Bromwasserstoffsäure tropfenweise zugefügt, bis das Lackmuspapier roth zu werden beginnt; es zeigt dann die ursprünglich gelbe Flüssigkeit eine rosenrothe Färbung. Das Auskrystallisiren beginnt schnell und das Eindampfen mag durch gelinde Erwärmung beschleunigt werden. Es wird dabei kein weiterer Geruch nach Coniin wahrgenommen. Das Coniin-Hydrobromat krystallisirt in farblosen prismatischen Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, weit weniger dagegen in Aether und Chloroform. Die Krystalle sind nicht zerfliesslich, nebenbei geruchlos und von schwachem Geschmack. Zwischen den Fingern zerdrückt geben sie jedoch einen starken Coniin-Geruch von sich. Wird das Salz der Luft ausgesetzt, so färbt es sich, wie manche andere Hydrobromate, röthlich, ohne sich weiter zu zersetzen, im Dunkeln bleibt dasselbe farblos. Es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, schmilzt bei ungefähr 100° und verflüchtigt sich bei weiterem Erhitzen unter Entwickelung des Geruchs nach Coniin. Die Krystalle enthalten circa ein Drittel ihres Gewichts an Brom, doch ist eine genaue Analyse von dem Vf. noch nicht ausgeführt worden. (Pharm. C.-H. **18**. 69.)

7. Analytische Chemie.

L. Laurent, *Neues Saccharimeter.* (Pol. J. **223**. 608.)

C. Holthof, Eine einfache *Vorrichtung zum Schnellfiltriren.* Zur Erzeugung eines Vacuums bedient sich Vf. einer gewöhnlichen zinnernen Spritze, deren unteres Rohr abgeschraubt wird. Hierauf setzt man einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen ein, durch welchen zwei Glasröhren gehen. Auf die eine ist ein Bunsen'sches Kautschukventil gesetzt, welches sich nach aussen öffnet; die andere Röhre ist umgebogen und erweitert sich. In das weitere Ende passt ein zweiter Kork, durch den ein Glasrohr führt, welches innerhalb des erweiterten Rohres ein zweites Ventil hat, während sein äusseres Ende mit einer grösseren Flasche in Verbindung steht. Der Kork dieser letzteren ist dreifach durchbohrt. Die eine Durchbohrung dient zur Verbindung mit dem eben beschriebenen Apparate, die zweite mit einem Manometer und die dritte mit der Filtrirflasche. Durch gleichmässiges Anziehen des Stempels der Spritze erzeugt man in der Flasche einen luftverdünnten Raum, welcher zum Zwecke des Schnellfiltrirens ausreicht. (Ztschr. anal. Chemie. **16**. 192.)

G. C. Wittstein, Ueber ein *abweichendes Verhalten des Zinkoxydes gegen Kobaltlösung.* Eine farblose syrupdicke saure Flüssigkeit wurde aus Zinkoxyd, Phosphorsäure und Wasser zusammengesetzt gefunden. Zur quantitativen Bestimmung dieser Bestandtheile kochte man den mit Wasser verdünnten Syrup mit überschüssigem kohlensauren Natron, in der Hoffnung, dadurch die Phosphorsäure von dem Zinkoxyde vollständig trennen zu können, filtrirte, wusch den Niederschlag gründlich aus, trocknete und glühte ihn im Porcellantiegel. Da derselbe aber während des Erhitzens keine gelbe Farbe annahm, sondern weiss blieb, befeuchtete man einen Brocken davon mit salpetersaurer Kobaltlösung und erhitzte ihn auf Kohle vor dem Löthrohre. Statt nun dadurch eine grüne Farbe anzunehmen, wie vom Zinkoxyd erwartet werden musste, zog sich der Brocken immer mehr zusammen und schmolz vollständig zu einer blauen Perle. Der Versuch, mehrmals wiederholt, gab immer dasselbe Resultat. Dass die Gegenwart der Phosphorsäure das Verhalten mancher Substanzen gegen Kobaltlösung vor dem Löthrohre wesentlich ändert, war dem Vf. wohl bekannt, so z. B. dass die phosphorsaure Magnesia dadurch nicht fleischroth wie die reine Magnesia,

sondern violett wird; es konnte daher an dem Verhalten jenes Zinkoxyds zu demselben Reagens nur die Anwesenheit der Phosphorsäure schuld sein. In der That erhielt er, nachdem dasselbe in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Ammoniak bis zum Verschwinden des Anfangs entstandenen Niederschlags übersättigt war, auf Zusatz von salmiakhaltiger Bittersalzlösung eine starke Fällung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, deren Säure nicht weniger als 42,76 p. c. jenes vermeintlichen Zinkoxydes betrug, worin sich mithin nur 57,24 p. c. Zinkoxyd befanden. Diese Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel $5\,ZnO + 2\,PO_5$, welche 41,25 p. c. ZnO und 58,75 p. c. PO_5 verlangt. Diese Verbindung blieb also beim Kochen der sauren Flüssigkeit mit überschüssiger Sodalösung zurück, und sie hätte, um ihr mittels dieses Alkalis alle Säure zu entziehen, eingetrocknet und damit geschmolzen werden müssen. (Ztschr. d. österr. Ap.-Ver. 1877; Pharm. CH. **18**. 85.)

F. Wöhler, *Trennung des Arsens von Nickel und Kobalt.* Man löst das zu untersuchende Erz (Kupfernickel, Kobaltspeise, Speiskobalt) in Königswasser auf, dampft, wenn nöthig, die meiste überschüssige Säure ab und fällt die Lösung siedendheiss mit kohlensaurem Natron. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag noch nass mit einem Ueberschusse einer concentrirten Lösung von Oxalsäure übergossen. Hierbei werden beide Metalle in Oxalate verwandelt, während alle Arsensäure davon getrennt wird und nebst dem Eisenoxyd in Lösung geht. Das Gemenge von oxalsaurem Nickel und Kobalt wird vollkommen ausgewaschen; beide können dann nach Langer's Verfahren durch Ammoniak getrennt werden. Enthielt das Erz Kupfer, so könnte dieses, vor der Fällung mit kohlensaurem Natron, durch mit Wasserstoff reducirtes, fein vertheiltes Eisen gefällt werden, worauf freilich die aufgelösten Eisenmassen höher oxydirt werden müssen. Speiskobalt kann vorher geschmolzen und dadurch ein grosser Theil des Arsens entfernt werden. (Ber. Chem. Ges. **10**. 546.)

R. Brauner, Zur *Bestimmung des Kobalts in salpetrigsaurem Kobaltoxydkali.* (Ztschr. anal. Chem. **16**. 195.)

C. Stöckmann, Ueber die *Bestimmung von Mangan und Phosphor im Spiegeleisen.* (Ztschr. anal. Chem. **16**. 172.)

R. v. Wagner, Zur *technischen Verwendung des Ammonvanadates.* Das eigenthümliche Verhalten des Ammoniakvanadates gegen Gerbsäure und Anilin gab dem Vf. Veranlassung, eine Reihe verwandter organischer Körper in ähnlicher Weise zu untersuchen. Die erhaltenen Resultate sind folgende: *Tannin* giebt mit vanadsaurem Ammoniak (10,0 Grm. Tannin und 0,2 Grm. Vanadat) die von Berzelius beschriebene Reaction. Der Niederschlag ist so fein suspendirt in der Flüssigkeit, dass er sich auch nach mehrtägigem Stehenlassen nicht absetzt, zumal wenn man die Consistenz der Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Senegalgummi verstärkt. Die Flüssigkeit ist dem Ansehen nach von gewöhnlicher Gallustinte kaum zu unterscheiden. *Gallussäure* verhält sich dem Tannin ähnlich; doch ist hier ein entschiedener Niederschlag vorhanden, der sich zum Theil absetzt. Das Filtrat ist schwarz gefärbt; doch fehlt der Flüssigkeit der bläuliche Ton, welcher die Tanninflüssigkeit charakterisirt. *Pyrogallol* giebt eine tief schwarzblaue Flüssigkeit (und keinen Niederschlag), die, wie bereits R. Böttger vor einigen Jahren bemerkte, zur Schreibtinte (namentlich mit Stahlfedern) sich vortrefflich eignet. *Maclurin* (oder Moringerbsäure) in wässeriger Lösung bildet mit Vanadat gleichfalls eine tiefschwarze Flüssigkeit, jedoch mit grünlichem Tone. *Brenzkatechin* verhält sich dem Maclurin analog. *Hämatoxylin* giebt mit Vanadat genau dieselbe Reaction wie mit Kalium- oder Ammonchromat. Die tief schwarzblau gefärbte Flüssigkeit dient als Tinte. Mit Blauholzextractlösungen erhält man auf Wolle und Seide schöne schwarze Färbungen, wenn man so verfährt, wie es die Färberei für Holz- oder Chromschwarz vorschreibt und nur das Chromat durch das Vanadat ersetzt. *Roth-* oder *Brasilienholzextractlösung* erzeugt mit dem Vanadin in der Siedehitze eine schwarzbraune Farbenbrühe; reines Brasilin in wässeriger Lösung nimmt, mit einigen Tropfen Vanadatlösung versetzt, nur eine dunkelviolette Färbung ohne jede Beimengung eines ins Schwarze gehenden Tones an. *Gelbholzabkochungen* geben mit dem Vanadin schwarzgrüne Tinten, Fisetholzaufgüsse ebenfalls. Ohne alle Einwirkung ist die Vanadatlösung auf Phenol, Salicylsäure, Resorcin, Hydrochinon, Caffeïn, Eosin und Fluoresceïn. Zur *Prüfung der Rothweine*, ob fremde färbende Substanzen darin vorhanden, vielleicht auch zur Prüfung auf zugesetztes Tannin, dürfte das Ammonvanadat sehr beachtenswerth sein. Unzweifelhaft echte rothe Weine (Affenthaler, Tauberwein, Frankenweine, Saalweine, Assmannshäuser) geben mit dem genannten Reagens tief rothbraune Färbungen. Mit Tannin versetzter Bordeaux bildete mit vanadinsaurem Ammon eine tintenähnliche Flüssigkeit. (Pol. J. **223**. 633.)

Untersuchungen über die Jodsäure,

von

BERTHELOT.

In der vorliegenden Arbeit theilt Vf. die Resultate mit, welche er bei der Einwirkung von Jod auf Kalilösung erhalten hat, wobei man die Bildung von unterjodiger Säure und Jodsäure beobachtet. Er untersucht ferner die Reactionen der Jodsäure auf Wasser und Alkalien und endlich vergleicht er die thermische Bildung der Sauerstoffsalze des Chlors, Broms und Jods, um daraus neue Thatsachen für die moleculare Mechanik zu gewinnen.

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Jod in verdünnter Kalilauge löst, so folgen zwei thermische Effecte rasch aufeinander. Während der ersten Minute der Reaction beobachtet man ein Sinken der Temperatur bis —0,3°, wenn man z. B. 31 Grm. Jod in 500 C.-C. einer Kalilauge auflöst, welche im Liter $^1/_2$ Aequivalent Kali enthält. Dieser thermische Effect entspricht der Lösung des grösseren Theiles des angewandten Jodes. Wirkungen von gleichem Zeichen treten auch mit 2 und 4 Mal so stark verdünnten Lösungen ein.

Sofort nach dieser anfänglichen Wirkung steigt das Thermometer in Folge einer neuen Reaction, welche etwa 4 bis 5 Minuten dauert und in Folge deren sich die ganze Menge des Jodes auflöst. Die ganze Reaction kann sich zwischen gleichen Aequivalenten vollziehen, abgesehen von einer Spur freien Jodes oder irgend einer anderen Verbindung, welche die Flüssigkeit ein wenig gelb färbt. In diesem Momente enthält die Lösung jods. Kalium und Jodkalium, welche nach der Gleichung

$$3J_2 + 6KO \text{ verdünnt} = 5KJ \text{ gelöst} + JO_6K \text{ gelöst}$$

entstehen. Die Anfangsreaction besteht wahrscheinlich in einer Bildung von Hypojodit:

$$J_2 + 2KO \text{ verdünnt} = JO,KO \text{ verdünnt} + KJ \text{ verdünnt};$$

doch hat dieses Salz nur eine momentane Beständigkeit und verwandelt sich alsbald bei gewöhnlicher Temperatur in Jodat.

Bekanntlich tritt die analoge rasche Umwandlung der Hypochlorite nur bei 100° ein, und die Hypobromite mit überschüssigem Alkali widerstehen selbst einer Temperatur von 100° längere Zeit. Diese ungleiche Stabilität der drei Salze erklärt sich durch die umgekehrte Stabilität der Chlorate, Bromate und Jodate, wie sich alsbald zeigen wird. Die freie unterchlorige Säure dagegen ist von allen dreien die beständigste, denn man kann sie in der Kälte durch Kohlensäure und selbst durch Essigsäure verdrängen, während wenn man ein Hypobromit durch eine der beiden letztgenannten Säuren zersetzt, sich alsbald Brom abscheidet. Das Brom ist wahrscheinlich mit einigen anderen Verbindungen gemischt, was sich durch die Messung der dabei entwickelten Wärme ergiebt.

Vf. bemerkt ferner, dass die Bildung der Hypobromite nicht genügt, um die Reaction des Broms auf die Alkalien zu erklären. Denn diese geht viel weiter als die des Chlors: Barytwasser z. B. löst in der Kälte nahezu 2 Aeq. Brom und für BaO = 76,5 Grm. bis $1^1/_2$ Br, während die Flüssigkeit kaum gefärbt ist und nicht nach Jod riecht. Die dabei entwickelte Wärme, +5,4 Cal., differirt nicht sehr von der durch Einwirkung eines Aequivalentes Brom (+5,7) entwickelten.

Kehren wir indess zur Bildung des Hypojodites zurück. Wenn man Jod successive in kleineren Mengen zu Kalilauge bringt, so bringt jeder Zusatz die gleiche Folge der Erscheinungen hervor, nämlich zuerst eine Erniedrigung und dann eine Steigerung der Temperatur, woraus hervorgeht, dass dieser Effect für die Reaction selbst charakteristisch und unabhängig von den bereits mit einander verbundenen Fractionen des Broms und Kalis ist. Die calorimetrische Untersuchung ergab hierbei Folgendes:

J + KO (1 Aeq. = 2 Lit.) bei 14°:

Erster Effect: Wärmeabsorption	—0,58 Cal.
Zweiter Effect: Wärmeentwickelung	+0,65 „
	+0,07 Cal.

J + KO (1 Aeq. = 4 Lit.) bei 15°:

Zusatz der halben Menge des Jodes: Erster Effect	—0,38 Cal.
„ „ „ Zweiter Effect	+0,30 „
	—0,08 Cal.
Zusatz d. anderen Hälfte des Jodes: Erster Effect	—0,19 Cal.
„ „ „ Zweiter Effect	+0,17 „
	—0,02 Cal.
Gesammtwärme beider Effecte zusammen	—0,10 „

J + KO (1 Aeq. = 8 Lit.) bei 15°:

Erster Effect	—1.27 Cal.
Zweiter Effect	+1,18 „
	—0,09 Cal.

Man wolle beachten, dass der erste thermische Effect, die Abkühlung, eine genaue Messung der absorbirten Wärme bei der entsprechenden Reaction (Bildung des Hypojodites) nicht gestattet, weil die Erwärmung zu rasch darauf folgt. Dieser erste Effect genügt indess, um den Eintritt einer directen chemischen Reaction, welche mit Wärmeabsorption verbunden ist, zu beweisen, ein in der Chemie ziemlich seltener Vorgang. Diese Absorption überschreitet —2,5 Cal. für die Reaction:

J_2 + 2KO verdünnt (8 Lit. = 1 Aeq.) = JO,KO gelöst + KJ verdünnt.

Der thermische Effect der Bildung des Jodates lässt sich dagegen genau bestimmen. Die Bildung des Jodates aus Jod und Kali entspricht einer Wärmeabsorption, wenn sie in Flüssigkeiten erfolgt, die 1 Aeq. Alkali in 4 oder 8 Lit. enthalten, und wenn sie sich bei 15° vollzieht. Auf den ersten Blick könnte man diese Wärmeabsorption durch die Arbeit erklären, welche zu leisten ist, um das feste Jod in Lösung zu bringen. Ohne diese Erklärung im Allgemeinen zurückzuweisen, ist doch zu bemerken, dass die Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure oder in Jodkalium eine Wärmetönung giebt, die fast 0 ist, nach übereinstimmenden Versuchen von Raoult und Thomsen.

Man darf also nicht blos den gelösten Zustand des Jodes im Auge behalten, sondern auch den der übrigen Körper, welche an der Reaction Theil nehmen, nämlich des Kalis, des Jodkaliums und des Kaliumjodates. Wenn die Reaction folgender Gleichung entspricht:

6 J (fest od. gelöst) + 6 KO (1 Aeq. = 4 od. 8 Lit.) = 5 KJ gelöst + JO_6K gelöst,

so absorbirt sie nach dem Obigen —0,6 Cal. Wenn dagegen das Jodür und das Jodat in festem und krystallinischem Zustande abgeschieden würden, so würde die Reaction +31,6 Cal. entwickeln; und wenn man vom festen Kaliumhydrat KO,HO ausgeht, so würde die Wärmeentwickelung auf +106,5 Cal. steigen. In Wirklichkeit kann nun das Kaliumhydrat KO,HO nicht als solches in der Lösung existirend angenommen werden; wenn man es aber als krystallisirtes Hydrat, KO,HO + $2H_2O_2$ annimmt, so würde die Reaction immer noch 31,4 Cal. entwickeln.

In Wirklichkeit ist also die obige Reaction exothermisch, aber nur unter der Bedingung, den Einfluss des Lösungsmittels zu eliminiren und die Erscheinungen auf den festen Zustand zu beziehen, wie Vf. dies bereits vor einigen Jahren vorgeschlagen hat (C.-Bl. 1873. 603).

Zu dem Jodsäureanhydrid, dem Jodsäurehydrat und dem festen Kaliumhydrat gelangt man mit Hülfe folgender Messungen:

JO_6H (1 Aeq.=1 Lit.) + KO (1 Aeq.=1 Lit.) = JO_6K gelöst bei 13° +14,40
JO_6H (1 Aeq.=4 Lit.) + KO (1 Aeq.=4 Lit.) = JO_6K „ „ +14,25

Diese Zahlen überschreiten um ein Weniges die Neutralisationswärme der Salpetersäure durch Kali, was durch die Methode der Wechselzersetzungen bestätigt wurde.

JO_6H krystall. (1 Thl. + 45 Thle. Wasser) bei 12° —2,67

Ditte fand —2,24, Thomsen —2,17 bei einer etwas anderen Temperatur.

JO_6H (1 Aeq. = 1 Lit.) + dem gleichen Volum Wasser bei 13° —0,30
JO_6H (1 Aeq. = 2 Lit.) „ „ —0,08
JO_6H (1 Aeq. = 4 Lit.) „ „ —0,0
JO_5 rein (1 Thl. + 45 Thle. Wasser) bei 12° —0,81

Ditte fand —0,95 und Thomsen —0,89 bei einer etwas anderen Temperatur.
JO_6H,JO_5 (eine bestimmte Verbindung) 1 Thl. + 45 Thle. Wasser bei 12° —2,86.

Die drei Lösungen enthalten die Säure in demselben Molecularzustande. Denn wenn man sie unmittelbar nach ihrer Herstellung mit Kalilauge (1 Aeq. = 2 Lit.) behandelt, so entwickeln sie dieselbe Wärmemenge:

für JO_5 . . . +14,28; für JO_6H . . . +14,31; für $^1/_2$ (JO_6H,JO_5) +14,35
für JO_6K krystall. (1 Thl. + 40 Thle. Wasser) bei 12° — 6,05
für JO_6K (1 Aeq. = 2 Lit.) + dem gleichen Volum Wasser bei 13° — 0,36
für JO_6K (1 Aeq. = 4 Lit.) „ „ — 0,0
für JO_6K krystall. (1 Thl. + 40 Thle. Wasser) —11,8

Bildung der Jodsäure. — Aus den obigen Thatsachen leitet sich Folgendes ab:

J fest + O_5 + Wasser = JO_5HO verdünnt +22,6

Diese Zahl, auf synthetischem Wege erhalten, stimmt mit der anderen +21,5, welche von Thomsen auf analytischem Wege erhalten wurde, gut überein:

J fest + O_5 = JO_5 wasserfrei . . . +23,4; J Gas + O_5 = JO_5 fest +18,9
J fest + O_6 + H + Wasser = JO_6H gelöst . . . . +57,1
J fest + O_6 + H = JO_6H krystall. . . . . +59,8
JO_5 fest + HO fest = JO_6H krystall. . . . . + 1,13

Die Hydratation der Jodsäure entwickelt nicht mehr Wärme als die der Salzhydrate.

JO_5 fest + JO_6H fest = JO_6H,JO_5 . . . . . + 0,62
JO_6H gelöst = HJ gelöst + O_6 . . . . . +43,9

Salze:

JO_6H krystall. + KHO_2 fest = JO_6K krystall. H_2O_2 fest +31,5.

Die Bildung des festen Kaliumjodates entwickelt weit mehr Wärme als die des Sulphates und Nitrates; sie übersteigt auch die der organischen einbasischen Salze beträchtlich; dagegen ist sie mit der Bildung der Salze der stärksten organischen Säuren, wie z. B. der Oxalate, zu vergleichen.

JO_6K krystall. + JO_6H fest = JO_6K,JO_6H fest +3,1

eine Zahl von etwa der Höhe wie die bei der Bildung der gewöhnlichen Doppelsalze.

J fest + O_6 + K = JO_6K fest . . . +123,9; mit J gasförmig +128,4
JO_6K fest = KJ fest + O_6 . . . . . —44,1
JO_6K gelöst = KJ gelöst + O_6 . . . . . —43,4.

Die Wärmetönung bei der Bildung des festen Kaliumjodates aus den Elementen (+128,4) übersteigt die des festen Bromates und Chlorates.

Vf. fand:

$Cl + O_6 + K = ClO_6K \ldots +94,6$; $Br\ Gas + O_6 + K = BrO_6K \ldots +87,6$.

Wie bekannt, nimmt die relative Beständigkeit dieser drei Salze vom Bromate zum Chlorate und Jodate zu. Dies ergiebt sich auch sehr glatt aus der Vergleichung der auftretenden Wärmetönungen, wenn sich die drei festen Salze unter Abscheidung von freiem Sauerstoffe zersetzen:

$$BrO_6K = KBr + O_6 \ldots\ldots +11,1$$
$$ClO_6K = KCl + O_6 \ldots\ldots +11,0$$
$$JO_6K = KJ + O_6 \ldots\ldots -44,1$$

Die Zersetzung des Jodates erfolgt nicht nur weit schwieriger wegen des endothermischen Charakters der Reaction, sondern sie ist auch von Dissociationserscheinungen begleitet, indem das trockne Jodkalium freien Sauerstoff absorbirt. Vf. wird auf diesen sehr interessanten Gegenstand zurückkommen.

Um die Vergleichung zu vollenden, muss man sie auch auf die drei niedrigsten Oxydationsstufen der Halogene ausdehnen, die unterchlorige, unterbromige und unterjodige Säure. Leider sind die für letztere gewonnenen Zahlen sehr ungenügend, da die bei der Bildung der Hypojodite absorbirte Wärme nicht ihrem absoluten Werthe nach, sondern nur in Form eines unteren Grenzwerthes gewonnen werden kann (s. o.):

$$J_2 \text{ fest} + 2\,KO \text{ verdünnt} = JO,KO + KJ \text{ gelöst} \ldots\ldots -2,5-\alpha$$
$$\left.\begin{array}{l} J \text{ fest} + O \text{ Gas} + \text{Wasser} = JO \text{ verdünnt} \ldots\ldots x \\ JO \text{ verdünnt} + KO \text{ verdünnt} \ldots\ldots y \end{array}\right\} x + y = +5-\alpha.$$

Nimmt man an, dass bei der Verbindung der unterjodigen Säure mit Kali eben so viel Wärme entwickelt wird als bei der unterchlorigen Säure, so hat man:

$$\text{wenn } y = +9,5 \ldots\ldots x = -4,5-\alpha$$
$$J \text{ fest} + O + \text{Wasser} = JO \text{ verdünnt} \ldots -4,5-\alpha$$

ein negativer Werth wie die Wärmetönung bei der Bildung der unterchlorigen Säure (—2,9) und der unterbromigen Säure (—6,7). Die für Chlorsäure (—12,0), Bromsäure (—24,8) und Jodsäure (+22,6) erhaltenen Zahlen stehen viel weiter auseinander. Zur Vergleichung stellt Vf. die Hauptreactionen der Halogene zusammen:

$$3Cl_2 \text{ Gas} + 6\,KO \text{ verdünnt} = \begin{cases} 3\,(ClO,KO) \text{ gelöst} + 3\,KCl \text{ gelöst} & +76,2 \\ ClO_5,KO \text{ gelöst} + 5\,KCl \text{ gelöst} & +94,2 \\ 6\,KCl \text{ gelöst} + O_6 & +111,0. \end{cases}$$

Die Wärmeentwickelung und Stabilität nimmt von der Bildung des Hypochlorites zu der des Chlorates und zur Entwickelung des Sauerstoffes in freiem Zustande zu.

$$3Br_2 \text{ Gas} + 6\,KO \text{ verdünnt} = \begin{cases} 3(BrO,KO) \text{ gelöst} + 3\,KBr \text{ gelöst} & +57,6 \\ BrO_5,KO \text{ gelöst} + 5\,KBr \text{ gelöst} & +54,0 \\ 6\,KBr \text{ gelöst} + O_6 & +74,4. \end{cases}$$

Die Bildung des Hypobromites entwickelt eine grössere Wärmemenge als die des Bromates, was sich aus der relativen Beständigkeit der ersteren Verbindung erklärt. Die Bildung von Bromkalium indess, unter Entwickelung von freiem Sauerstoff, giebt auch hier die grösste Wärmemenge. Bekanntlich giebt conc. Kalilauge mit freiem Brom Sauerstoff.

$$3J_2 \text{ Gas} + 6\,KO \text{ verdünnt} = \begin{cases} 3\,(JO,KO) \text{ gelöst} + 3\,KJ \text{ gelöst} & +19,5-3\alpha \\ JO_5,KO \text{ gelöst} + 5\,KJ \text{ gelöst} & +26,4 \\ 6\,KJ \text{ gelöst} + O_6 & -17,7 \end{cases}$$

Die Bildung des Jodates bringt hier die grösste Wärmeentwickelung hervor u. die Bildung von Jodkalium unter Entwickelung von freiem Sauerstoffe ist mit einer Wärmeabsorption verbunden. Deshalb kann diese Reaction auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur eintreten, sondern nur unter Mitwirkung einer fremden Energie in Folge von Erhitzung.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die chemischen Bedingungen bei der Bildung der Sauerstoffverbindungen der Halogene in Uebereinstimmung stehen mit den thermischen Resultaten. Es bleibt nun noch übrig, die Einwirkung des Sauerstoffes auf das Jodkalium zu studiren. (C. r. 84. 734.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die wirksamen und einige andere Bestandtheile des Mutterkornes, von Dragendorff und Podwissotzky. Nach den zahlreichen bis jetzt von verschiedenen Chemikern über das Mutterkorn ausgeführten Untersuchungen kennt man folgende Bestandtheile desselben genauer: Fett, Cholesterin, Mykose, Mannit, Pilzcellulose, Milchsäure, Methylamin, Trimethylamin, Leucin, Phosphate. Unter den weniger gut untersuchten Körpern sind die Farbstoffe zu nennen. Die Vff. sind durch ihre Versuche zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Die vorzugsweise wirksamen Substanzen des Mutterkornes sind die *Sclerotinsäure*, welche zu 3—4 p. c. und das *Scleromucin*, welches zu 2—3 p. c. in ihm vorkommt. — 2. Auch *Sclererythrin*, *Sclerejodin* und ihre Zersetzungsproducte, desgl. die reichlich vorhandenen Kalisalze nehmen an der Wirkung der Drogue, wenn auch nur in untergeordnetem Grade, Theil. — 3. Ausser den Farbstoffen Sclererythrin und Sclerojodin, welche man bei der Untersuchung von Mehl auf Mutterkorn mit Erfolg verwerthet, lässt sich noch ein gelber Farbstoff, *Scleroxanthin*, resp. das Anhydrid desselben, *Sclerokrystallin*, aus dem Mutterkorne isoliren. — 4. Alle die genannten Verbindungen finden sich im Mutterkorne gebunden an unorganische Basen, namentlich Kali, Natron und Kalk, vor und es sind die Farbstoffe grösstentheils in einer in Wasser unlöslichen (Kalk-) Verbindung in ihm anzunehmen. — 5. *Ergotin*, *Ecbolin* und *Ergotinin* scheinen Gemenge zu sein, welche alle ein u. dasselbe Alkaloid enthalten dürften und letzteres ist auf Frösche von keiner oder doch sehr geringer Wirkung. — 6. Die forensische Nachweisung von Mutterkorn nach den Methoden von Jacoby und Böttger gewinnt an Schärfe, wenn man die mit säurehaltigem Alkohol bereiteten Auszüge mit Wasser mengt, mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunstet. Der hier bleibende Farbstoffrückstand ist namentlich auf sein Verhalten gegen Kalihydrat und gegen Schwefelsäure, desgl. auch gegen Aluminiumsulphat, Zinnchlorür, Eisenchlorid, Kalkwasser etc. zu prüfen. — 7. Zur therapeutischen Anwendung empfiehlt sich besonders die Sclerotinsäure und es steht der Subcutananwendung derselben (für Menschen pro dosi 0,03—0,045 Grm.) nichts im Wege*. — 8. Bei der Werthbestimmung des Mutterkornes erlangt man ein ziemlich richtiges Urtheil über dessen Gehalt an Scleromucin, wenn man gewogene Mengen mit Wasser erschöpft, den filtrirten Auszug (der, wenn er Fett enthält, durch Petroleumäther davon befreit werden muss) zur Syrupdicke verdunstet und diesem Rückstande ein gleiches Volum Weingeist von ca. 90 p. c. zumengt. Der erlangte Niederschlag wird mit Weingeist von 45 p. c. ausgesüsst, bei 120° getrocknet, gewogen und schliesslich eingeäschert. Das Gewicht des trockenen Niederschlages nach Abzug der Asche kann als ungefährer Ausdruck der Scleromucinmenge angesehen werden. Aus dem Filtrate vom Scleromucin fällt man durch reichlichen Zusatz von absolutem Alkohol die Sclerotinsäure und verfährt mit diesem Niederschlage ähnlich wie mit dem des Scleromucins. Wenn kleine Mengen von Sclerotinsäure schon mit dem Scleromucin und wieder Antheile des letzteren erst mit der Sclerotinsäure zur Fällung gelangen, so dürften sich diese Fehler einigermaassen ausgleichen. Dieselben haben übrigens schon insofern geringen Belang, als die Wirkungen beider Stoffe auch quantitativ ziemlich gleiche sind. — 9. Die Extracte und anderen galenischen Präparate des Mutterkornes können wie dieses auf ihren Wirkungswerth geprüft werden. (Pharm. Ztschr. f. Russl. 16. 129. 161.)

Ueber das Verhalten verschiedener Amylene gegen Oxydationsmittel, von Fr. Zeidler. Die Angaben, welche bis jetzt über Oxydation der Amylene vorliegen, sind ziemlich mangelhafter Natur schon aus dem Grunde, weil sich dieselben meistens nur auf das gewöhnliche im Handel vorkommende Amylen beziehen, so giebt Berthelot (1867. 729) an, dass Amylen mit

---

* Für Diejenigen, welche mit der Sclerotinsäure Versuche unternehmen wollen, bemerken die Vff., dass die chem. Fabrik von Fr. Witte in Rostock (Mecklenburg) das Präparat genau nach ihrer Anweisung dargestellt hat.

übermangansaurem Kali Brenzweinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure und einige flüchtige Säuren giebt, während nach TRUCHOT (1866. 926) neben wenig Ameisensäure Buttersäure, Propionsäure u. Essigsäure entsteht. In jüngster Zeit macht BERTHELOT (1875. 122) die Angabe, dass Amylen mit CrO_3 oxydirt Valeriansäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure giebt, jedoch spricht er nicht deutlich aus, welches Amylen er unter Händen hatte, indem er darüber nur sagt: „L'amylène ($C_{10}H_{10}$) préparé avec soin dans la fabrique de W. BILLANDOT était pur. Il bouillait vers + 40° et il ne contenait pas trace sensible d'hydrure d'amylène." In erster Linie musste also bei der vorliegenden Arbeit darauf gesehen werden, dass das entsprechende Amylen seinem Ursprunge nach bekannt sei. Zu diesem Zwecke wendete Vf. als Ausgangsmaterial für die in der Folge beschriebenen Amylene optisch inactiven Amylalkohol an, um sicher zu sein, dass er es mit einem einheitlichen Materiale zu thun habe. Als Oxydationsmittel wurden bei jedem einzelnen Amylen folgende Körper verwendet: übermangansaures Kali, Chromsäure, chromsaures Kali, jodsaures Kali und Salpetersäure. Bei allen diesen Oxydationen wurden genau dieselben Bedingungen eingehalten und dabei folgender Gang beobachtet.

Das übermangansaure Kali wurde in Anwendung gebracht, erstens mit Natronlauge alkalisch gemacht, zweitens in neutraler Lösung und drittens mit Schwefelsäure angesäuert; die Lösungen wurden in allen Fällen vierprocentig angewendet. Chromsäure wurde in sechsprocentiger Lösung zur Anwendung gebracht. Dichromsaures Kali wurde in zehnprocentiger Lösung und mit so viel Schwefelsäure versetzt gebraucht, als der beistehenden Gleichung entspricht:

$$K_2Cr_2O_7 + 4(H_2SO_4) = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + O_3.$$

Jodsaures Kali wurde in mit Schwefelsäure versetzter Lösung, endlich Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 angewendet. Es wurde immer so viel von dem Oxydationsmittel in Anwendung gebracht, dass auf 1 Mol. 4 Atome Sauerstoff kamen. Die Oxydation wurde in zugeschmolzenen Glasröhren, resp. Champagnerflaschen ausgeführt. Zeigte sich schon in der Kälte eine bedeutende Einwirkung des Oxydationsmittels, so wurde Erwärmen vermieden; war dies nicht der Fall, so wurde eine Temperatur von ca. 90° angewendet.

Beim Oeffnen der Röhren wurden die entweichenden Gase durch Barytwasser geleitet und so die Kohlensäure nachgewiesen; zeigten sich die Gase brennbar, so wurden sie einer weiteren Untersuchung unterzogen. Der Röhreninhalt wurde dann in einen Kolben gebracht, mit Schwefelsäure versetzt und so etwa gebundene Kohlensäure nachgewiesen; hierauf wurde abdestillirt, bis sich im Destillate eine Schwefelsäurereaction zeigte. Die so erhaltenen flüchtigen Säuren wurden nun mit feuchtem Silberoxyde in der Wärme digerirt und schliesslich damit zum Kochen erhitzt. Die gebildeten Silbersalze wurden dann durch fractionirte Krystallisation getrennt und diese Fractionen der Analyse unterworfen.

Der bei der Destillation bleibende Rückstand wurde zur Prüfung auf nicht flüchtige Säuren verwendet und zwar wurde derselbe mit Natronlauge versetzt, zur Trockne abdestillirt und die Salzmasse hierauf mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug wurde durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Aetznatron befreit, hierauf zur Trockne verdampft und nochmals das rückständige Salz mit absolutem Alkohol ausgezogen und in diesem Auszuge auf Bernsteinsäure geprüft, während in dem schon bei der ersten Extraction in Alkohol unlöslichen Theile auf Oxalsäure reagirt wurde.

Das *erste Amylen*, welches Vf. der Oxydation unterwarf, war aus optisch inactivem Amylalkohol durch Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink dargestellt. Das bei 35° siedende Product wurde nach der oben angegebenen Methode behandelt und ergab dabei folgende Resultate:

I. Mit übermangansaurem Kali in stark alkalischer Lösung. Im Destillate zeigte sich eine Reaction auf Ameisensäure und gleich beim Ansäuern mit H_2SO_4 liess das Oxydationsproduct Kohlensäure frei werden. Der Silbergehalt der erhaltenen Salze schwankte zwischen 64,61 p. c. u. 65,01 p. c. Ag. Da sich für das essigsaure Silber derselbe mit 64,67 p. c. berechnet, so war keine höhere homologe flüchtige Säure gebildet worden. Bei der Prüfung auf nicht flüchtige Säuren konnte Vf. keine deutliche Reaction auf Oxalsäure erhalten; wohl aber die charakteristische Reaction mit neutralem Eisenchlorid auf Bernsteinsäure. Ja diese Säure hatte sich (bei Anwendung von 5 Grm. Amylen) in solcher Menge gebildet, dass es gelang, dieselbe zu isoliren. Zu diesem Zwecke wurde das aus dem alkoholischen Auszuge erhaltene Salz mit Bleiacetat gefällt und der erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen mit H_2S zersetzt. Nach dem Verdampfen des Schwefelwasserstoffes und Umkrystallisiren erhielt Vf. eine in Blättern krystallisirende Säure, welche beim Erhitzen auf dem Platinbleche die kratzenden Dämpfe der Bernsteinsäure von sich gab. Der Schmelzpunkt lag zwischen 179—181 und eine davon ausgeführte Analyse ergab die procentische Zusammensetzung der Bernsteinsäure. Bei diesem Versuche hatte es genügt, durch 20 Stunden auf 90° zu erhitzen, damit die Reaction beendet war.

II. Mit übermangansaurem Kali in neutraler Lösung ging die Reaction etwas langsamer vor sich und musste mit dem Oxydationsgemische durch 40 Stdn. auf 90° erhitzt werden, um eine vollständige Zersetzung zu erzielen. Im Wesentlichen waren die Reactionsproducte dieselben wie im vorhergehenden Falle. Es wurde leicht Kohlensäure und im Destillate Ameisensäure nachgewiesen. Die aus dem Destillate erhaltenen Silbersalze schwankten in ihrem Silbergehalte zwischen 64,32 p. c. und 64,60 p. c., welche Zahlen auf Essigsäure schliessen lassen. Im Destillationsrückstande wurde Bernsteins. gefunden, dieselbe konnte jedoch nicht in so grosser Menge isolirt werden, um davon eine Verbrennung auszuführen. (Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Die Brennerei in Deutschland. Die Brennerei ist für die armen Landstriche das, was die Zuckerfabrication für die reichen ist, nicht nur in Deutschland, sondern auch in anderen Ländern. 1836 hatte Deutschland 14,000 Brennereien, gegenwärtig 8,400. Die Zahl verminderte sich von Jahr zu Jahr, aber die Menge des verarbeiteten Materiales vermehrte sich; nach den statistischen Berichten für 1873 wurden verbraucht: 4,500,000 Hectol. Getreide, 24,000,000 Hectol. Kartoffeln und 2,000,000 Hectol. Melasse. Die kleine Industrie ist durch die grosse absorbirt worden. Das Brennereigewerbe Deutschlands geht durch eine schwere Krisis, die veranlasst ist durch ausserordentliche Erniedrigung des Verkaufspreises, eine Folge der Ueberproduction und der Concurrenz des Auslandes, namentlich Russlands, selbst auf dem deutschen Markte. Man verlangt eine Reform durch die Gesetzgebung, aber die grössten Autoritäten rathen, der grossen Production eine Grenze zu setzen. Der Kartoffelbau für Brennereien hat in Ost- und Mitteldeutschland zum Nachtheile des Getreidebaues eine solche Ausdehnung erreicht, dass der Getreideimport nach Deutschland 1873 dem Auslande 440,000,000 Frcs. zugeführt hat. Bei der gegenwärtigen Lage der zugehörigen Gewerbe kann allein ein Umschwung zu Gunsten des Getreidebaues wirksam den Leiden der Ackerbau treibenden Bauern abhelfen. (Rev. des bières, des vins et des alcools 1876; Arch. Pharm. [3] 10. 270.)

Schlackenwolle, nach Kick. Mit der Fabrication der Schlackenwolle befasst sich jetzt auch das Erzherzog-Albrecht'sche Eisenwerk zu Trzinietz an der Kaschau-Oderberger Eisenbahn u. liefert den Zollcentner zu 5 Mk. Dieser niedrige Preis gestattet die Anwendung der Schlackenwolle als Umhüllungsmaterial bei Dampfkesseln, Dampf- und Wasserleitungen, zur Ausfütterung bei Blechdächern, hohlen Wänden, als Füllungsmaterial bei Eiskellern, Eisschränken, feuerfesten Kasten etc., im Allgemeinen also dort, wo ein die Wärme schlecht leitendes unverbrennliches Material erforderlich ist. Nach Versuchen, welche mit diesem Materiale durchgeführt wurden, zeigte sich, dass die Schlackenwolle bei Umhüllung von Dampfcylindern die Wärme bedeutend schlechter leitet, als die Le Roy'sche Masse. Beide Materialien wurden in einer Schicht von 6,5 Cmtr. angewendet, es besass an ihrer Aussenfläche die Schlackenwolleumhüllung eine Temperatur von 34°C. und unter sonst gleichen Verhältnissen die Le Roy'sche Masse 53°C. Der Kostenaufwand betrug bei Schlackenwolle 2,12 Mk., bei der Le Roy'schen Masse 18,44 Mk. pro 1 Quadratmtr., wobei die Preise je loco Erzeugungsort eingesetzt waren.

1 Cubmtr. Schlackenwolle wiegt 260 bis 310 Kgrm. und pro laufenden Meter wiegt eine Rohrumhüllung von der Dicke δ und dem Rohrdurchmesser d, beide in Centimetern gemessen, ca. = $1{,}12\,(d\delta + \delta)$ Kgrm. Nach dem oben angegebenen Gewichte pro Cubmtr. sollte der Coëfficient 0,09 betragen, er erhöht sich durch die Pressung beim Umwickeln.

Bei Herstellung der Rohrumhüllungen wird auf das Rohr eine kurze Blechhülse geschoben, welche durch ein paar kleiner Feilkloben zusammengehalten wird, und der Raum zwischen Rohr u. Hülse von Haus aus mit Schlackenwolle vollgepresst. Man beginnt bei einer Flansche, schiebt, wenn die Blechhülse gefüllt ist, dieselbe weiter, umwickelt aber die frei werdende Schlackenwolleschicht fest mit Bindfaden, Draht oder Bändern. Die Manipulation wird bei Anwendung gefalzter oder genieteter Blechhülsen bequemer. Beim Beginn der Arbeit hat man besonders darauf zu achten, dass die Schlackenwollschicht ringsum gleich dick ausfällt.

Nach einer Analyse besteht die Schlackenwolle aus;

Kieselsäure	40,84	Manganoxyd	3,42
Thonerde	8,27	Schwefel	1,31
Kalkerde	34,25	Magnesia	8,98
Eisenoxyd	0,63	Schwefelcalcium	2,68

Diese im Circulare mitgetheilte Analyse ist insofern nicht sehr verlässlich, als der Schwefel wohl fast nur im Schwefelcalcium (und in geringen Mengen schwefelsauren Barytes und Kalkes) vorkommen kann, nicht aber für sich, daher hier nicht zwei Mal, als Schwefel und Schwefelcalcium, erscheinen sollte. Der Gehalt an Schwefelcalcium bedingt, wie schon von mehreren Seiten hervorgehoben worden ist, dass die Schlackenwolle, mit freien Säuren zusammengebracht, Schwefelwasserstoff entwickelt, daher diesbezüglich ihre Anwendbarkeit eine Beschränkung findet. Nach mikroskopischen Messungen Riegler's beträgt der Durchmesser der Fäden zwischen 0,0004 bis 0,0056 Mmtr., im Durchschnitte 0,0008, daher die Schlackenwolle feiner ist als alle animalischen oder vegetabilischen Fasern. (D. Ind.-Ztg. 1877. 175.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 23. Chemisches 6. Juni 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

G. Goldschmiedt und **G. Ciamician**, Ueber eine *Modification der Dampfdichtenbestimmung*. Diese Modification beruht auf dem Principe, welches Victor Meyer seiner Methode der Dichtenbestimmung hochsiedender Körper unter Anwendung einer leichtflüssigen Legirung als Sperrflüssigkeit zu Grunde gelegt hat, wonach der Raum, welchen eine gewogene Menge Substanz in Dampfform einnimmt, nicht gemessen, sondern aus dem Gewichte des verdrängten Metalles berechnet wird. Die Vff. haben dieses Princip auf Dichtenbestimmungen von Substanzen, deren Siedep. unter 300° liegt, übertragen (wobei Quecksilber als Sperrflüssigkeit benutzt wurde) u. eine Reihe von Versuchen mit Aether (Siedep. 35,5), Wasser (Siedep. 100), Phenol (Siedep. 182), Naphtalin (Siedep. 212) und Resorcin (Siedep. 271) ausgeführt, die sehr gute Resultate gaben. (Wien. Anz. 1877. 60.)

Berthelot, Ueber die *pyrogene Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks*. (Ann. Chim. Phys. [5] **10**. 362; C.-Bl. 1876. 403.) — *Darstellung von Acetylen*. (Ibid. 364; C.-Bl. 1877. 65.) — *Thermische Bildung der beiden isomeren Propylaldehyde*. (Ibid. 369; C.-Bl. 1876. 571.) — Ueber die *thermische Bildung der Chlorsäure und der Chlorate*. (Ibid. 377.) — Thermische Untersuchung über die *hydroschwefelige Säure*. (Ibid. 389; C.-Bl. 1876. 572.)

3. Anorganische Chemie.

G. Wyrouboff, Ueber die Zusammensetzung und Krystallform des *Kaliumbleiferrocyanürs*, des *Cadmiumammoniumferrocyanürs* und des *Kaliumsulphocyanplatinates*. (Ann. Chim. Phys. [5] **10**. 409.)

Ph. de Clermont und **H. Guiot**, Ueber die *Oxydation metallischer Sulphide*. Bei ihrer letzten Arbeit über das Schwefelmangan (S. 338) gedachten die Vff. der heftigen Oxydation, welche diese noch feuchte Verbindung erleidet, wenn man sie comprimirt u. pulvert. Diese Beobachtung veranlasste sie zur Untersuchung noch anderer metallischer Sulphide, um ihr Verhalten mit dem genannten zu vergleichen. Zuerst wurde Eisensulphür, erhalten durch Fällung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch Schwefelammonium, untersucht. Dasselbe wurde gut gewaschen und mechanisch von der oberen schwach oxydirten Decke befreit, dann stark zusammengepresst und zwischen den Fingern zerrieben. Schon nach einigen Minuten begann die Temperatur zu steigen und erreichte schliesslich bei 10 Grm. Substanz die Höhe von 50°. Hierbei entwickeln sich reichliche Mengen von Wasserdampf. Bei Schwefelnickel geht die Oxydation womöglich noch rascher von Statten. Unmittelbar nach dem Zerdrücken steigt die Temperatur rasch von 15—60° unter Entwickelung von Wasserdampf. Bei Schwefelkobalt, Schwefelkupfer und Schwefelzink ist die Oxydation weniger rasch. (C. r. **84**. 714.)

4. Organische Chemie.

P. Truchot, *Zersetzung flüssiger organischer Substanzen durch den elektrischen Funken.* Berthelot hat gezeigt, dass die Gase bei ihrer pyrogenen Zersetzung in vier fundamentale Kohlenwasserstoffe: Acetylen $(C_2H)_2$, Aethylen $(C_2H_2)_2$, Methyl $(C_2H_3)_2$ und Formen C_2H_4, zerfallen, welche sich sogleich wieder zu verbinden streben u. aus denen das ganze System der pyrogenen Kohlenwasserstoffe entsteht. Vf. hat für diese Thatsache neue experimentelle Belege zu liefern versucht, indem er die fundamentalen Kohlenwasserstoffe unter Umständen erzeugte, unter welchen sie sich nicht wieder verbinden können. Er liess nämlich durch verschiedene Flüssigkeiten längere Zeit hindurch elektrische Funken schlagen. Hierbei entwickelten sich sogleich Gase, welche rasch in der Flüssigkeit aufstiegen und dadurch vor einer wechselseitigen Wiederverbindung bewahrt blieben. Hierzu diente ein kleiner Glasballon, durch dessen Kork zwei isolirte Platindrähte in das Innere führten und sich dort in geringer Weite gegenüber standen. Ausserdem war der Kork mit einem Gasableitungsrohre versehen, durch welches die entstehenden Gase entweichen konnten. Die elektrischen Funken wurden durch einen Inductionsapparat geliefert. Sehr flüchtige Flüssigkeiten, wie z. B. Amylenhydrür, $C_{10}H_{12}$, Amylen, $C_{10}H_{10}$, und Aether, $C_8H_{10}O_2$, geben reichliche Mengen Gas (1 Lit. in 1 Stunde); weniger flüchtige liefern weniger. Das erhaltene Gasgemenge wurde nach dem schon vor längerer Zeit von Berthelot angegebenen Verfahren analysirt. In allen Fällen erhielt man Acetylen, Aethylen, Formen u. Wasserstoff, ohne höher condensirte, d. h. mehr als 4 Aeq. C enthaltende Gase. Das Formen war wahrscheinlich mit einer gewissen Menge Aethylenhydrür (Methyl), dem vierten fundamentalen Kohlenwasserstoffe Berthelot's, gemischt. Die Kohlenwasserstoffe der Formenreihe (Petrole), welche gesättigte Kohlenwasserstoffe sind, liefern bei der Zersetzung keine Spur von Kohle, wenn man die Flüssigkeit während des Versuches erwärmt. Das Amylen giebt ein wenig Kohle. Die sehr ungesättigten Kohlenwasserstoffe aber, wie das Terpentinöl und die der Benzolreihe, das Benzol und Toluol, geben einen reichlichen Absatz von Kohle ausser den genannten fundamentalen Kohlenwasserstoffen. Sauerstoffhaltige Substanzen, wie Alkohol, Aether und Aldehyde, geben keine Kohle; doch erhält man hier ausser den einfachen Kohlenwasserstoffen noch Kohlenoxyd (nicht Kohlensäure noch Wasserdampf). (C. r. **84.** 714.)

D. Pavloff, *Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Säurechloride.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 263; C.-Bl. 1877. 3.)

O. Wallach und **P. Hunäus,** Zur Kenntniss der *gechlorten Akrylsäuren.* Vor einiger Zeit hat Wallach mitgetheilt (1876. 69), dass bei der Reduction des Chloralides mit Wasserstoff neben einigen anderen Verbindungen als Hauptproduct eine Dichlorakrylsäure erhalten worden sei. Er hatte Heymer veranlasst, die Untersuchung wieder aufzunehmen, wobei dieser fand, dass neben der zweifach gechlorten auch eine einfach gechlorte feste Säure entsteht. Da Heymer die Untersuchung nicht fortsetzen konnte, so haben die Vff. dieselbe beendigt und theilen ihre Resultate mit. Die *Dichlorakrylsäure* wurde in gut ausgebildeten prismatischen glänzenden Krystallen gewonnen, welche **Bodewig** einer Messung unterwarf. Sie ist in Wasser schwer, in Aether und Chloroform sehr leicht löslich, sehr flüchtig, zersetzt sich beim Destilliren u. schmilzt bei 76—77°. Ihrer Bildung aus Chloralid zu Folge muss sie die Constitution $\text{CCl}_2 = \text{CHCO}_2\text{H}$ haben. Dargestellt wurden: der Aethyläther, das Silber-, Barium-, Calcium-, Kalium-, Zinksalz und das Chlorid. Durch Erhitzen des Aethyläthers mit Silberoxyd im zugeschmolzenen Rohre auf 125° und Verseifen des mit Alkohol aufgenommenen Röhreninhaltes mittels Aetzkalk wurde malons. Kalk erhalten. Neben der Dichlorakrylsäure wurde noch eine zweite in Blättern krystallisirende Säure gewonnen, welche ihrer äusseren Form nach gar nicht mit der Dichlorakrylsäure verwechselt werden kann. Sie schmilzt zwischen 84 und 85° und die Analyse der freien Säure wie auch ihres bei 153—155° siedenden Aethers zeigte, dass sie nichts Anderes als Monochlorakrylsäure, $\text{CClH} = \text{CHCO}_2\text{H}$, war. Diese muss isomer mit der vor Kurzem von Beckurts und Otto (S. 6) aus der Dichlorpropionsäure dargestellten Säure sein und identisch mit derjenigen, welche Werigo und Werner (1873. 802) aus Glycerinsäure, Pinner (1875. 582) durch Reduction des Trichlormilchsäureäthyläthers erhielten. Ueber die weiteren Producte, welche bei der Reduction des Chloralides entstehen, soll noch ausführlich berichtet werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 567.)

Lawrinowitsch, Ueber ein *Pinakolin* von der Formel $C_8H_{16}O$ aus Methyläthylketon. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 265; C.-Bl. 1876. 754; 1877. 245.)

A. Michael, Zur *Darstellung der Paramidobenzoesäure.* Durch Oxydation von 1 Mol. Paratolylsuccinimid mit 6 Mol. Kaliumpermanganat wurde eine Säure von der Formel $C_{11}H_{11}NO_5$ gewonnen. Diese stellt gelblich gefärbte Nadeln dar, die bei 225—226° (uncorr.) schmelzen. In kaltem Wasser wenig löslich, löst sie sich in viel heissem auf u. krystallisirt beim Erkalten wieder aus. In kaltem Alkohol ist sie ziemlich, in heissem sehr leicht löslich. Sie löst sich sehr leicht in Ammoniak, und beim Einengen der Lösung scheidet sich

das selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Ammoniumsalz krystallinisch aus. Bariumchlorid fällt aus einer conc. Lösung des Ammoniumsalzes einen weissen Niederschlag des Bariumsalzes, welches, aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne krystallinische Blättchen bildet. Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes in einem Falle mit Bleinitrat, und im anderen mit Kupfersulphat, so erhält man die in heissem Wasser löslichen Niederschläge des Blei- bezüglich Kupfersalzes. Das erstere besitzt eine weisse Farbe, während das letztere hellblau ist. Das Silbersalz erhält man auf gleiche Weise aus dem Ammoniumsalze und Silbernitrat als einen weissen flockigen Niederschlag. Aus der Analyse des Silbersalzes ergab sich für die Säure die Structurformel $C_6H_4 < \begin{matrix} CO-NH-C_6H_4-COOH \\ COOH \end{matrix}$. Diese dürfte demnach *Oxysuccinylparamidobenzoësäure* genannt werden. (Eine derselben isomere Säure ist schon von Muretow [1872. 405] durch Schmelzen von Metamidobenzoësäure und Bernsteinsäure erhalten worden.) Kocht man dieselbe einige Zeit mit schwach rauchender Salzsäure und vertreibt den grösseren Theil der letzteren, so fällt beim Erkalten das in conc. Salzsäure ziemlich unlösliche Chlorhydrat der Paramidobenzoësäure aus. Behandelt man endlich dieses Salz mit Natriumcarbonat und säuert dann schwach mit Eisessig an, so erhält man Paramidobenzoësäure. Dieses Verfahren ist zur Darstellung letzterer Säure zu empfehlen. Durch Anwendung von Paratolylphtalimid (statt Paratolylsuccinimid) erhielt Vf. die *Oxyphtalylparamidobenzoësäure*, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO-NH-C_6H_4-COOH \\ COOH \end{matrix}$, welche in Wasser fast unlöslich ist, bei 275—277° (uncorr.) schmilzt. Auch aus dieser lässt sich in der angegebenen Weise die Paramidobenzoësäure gewinnen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 576.)

A. Michael u. **Th. H. Norton**, Ueber die *Diamidosulphobenziddicarbonsäure*. Durch Einwirkung von schwach rauchender Schwefelsäure (1,85) auf Paramidobenzoësäure, Neutralisation des Productes mit Bariumcarbonat, Filtriren, Versetzen des Filtrates mit einer zur Zersetzung hinreichenden Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrates erhielt man Krystalle, welche nach der Reinigung bei der Analyse die Formel

$$C_{14}H_{12}N_2SO_6 \text{ oder } SO_2 < \begin{matrix} C_6H_3(NH_2)COOH \\ C_6H_3(NH_2)COOH \end{matrix}$$

ergaben. Diese neue Verbindung muss als eine Diamidosulphobenziddicarbonsäure betrachtet werden und nach der Gleichung

$$2\,C_6H_4(NH_2)COOH + H_2SO_4 = 2\,H_2O + C_{14}H_{12}N_2SO_6$$

entstanden sein. Sie schmilzt bei 350°, ist leicht löslich in heissem Wasser und daraus in farrenkrautähnlichen Krystallen sich abscheidend, wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich auch in Chloroform. Die Verbindung zeigt die Eigenschaften einer Säure, löst sich in Alkalien und bildet Salze. (Ber. Chem. Ges. **10**. 580.)

A. W. Hofmann, Bemerkungen zu der Abhandlung von A. Kern: Ueber die *Darstellung des Monomethylanilins*. In dieser auf S. 295 citirten Abhandlung hat Kern eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, nach denen es ihm nicht gelungen ist, durch Einwirkung einer Methylhalogenverbindung auf Anilin Monomethylanilin darzustellen. Er gelangte schliesslich zu der Ansicht, dass man diese Verbindung bisher überhaupt noch nicht hervorgebracht habe. Vf. weist auf seine früheren Versuche (1850 680; 1874. 343) hin und erwähnt, dass bekanntlich gegenwärtig grosse Mengen von Methylanilin durch Einwirkung von Methylalkohol auf salzs. Anilin bei hoher Temperatur und unter Druck fabrikmässig dargestellt werden. Endlich theilt er mit, dass es ihm gelungen ist, aus dem Methylanilin des Handels nach Abscheidung des darin noch vorkommenden Anilins durch Einwirkung von Acetylchlorid ohne alle Schwierigkeiten reichliche Mengen einer prachtvoll krystallisirenden Verbindung von charakteristischem Schmelzpunkte, deren Formel genau dem monomethylirten Acetanilid entspricht, darzustellen. Mit Salzsäure zerlegt lieferte die Verbindung eine bei 190—191° constant siedende Base, welche in der Form des Platinsalzes mehrmals analysirt sich als reines Monomethylanilin erwies. Nach diesem Verfahren hat Vf. grosse Quantitäten Monomethylanilin gewonnen und Smyth (1874. 677) hat sich desselben bedient, um das gesammte für seine Untersuchung der Monomethylanilinsulphonsäure nöthige Material darzustellen. Schliesslich weist Vf. darauf hin, dass die irrigen Ansichten Kern's bereits durch Hepp (S. 295) wiederlegt worden sind. (Ber. Chem. Ges. **10**. 588.)

A. W. Hofmann, Versuche über die *Einwirkung des Chlor-, Brom- und Jodmethyls auf Anilin*. In dieser Arbeit liefert Vf. den Beweis, dass den von Kern (S. 295) gezogenen Schlussfolgerungen über die Nichtdarstellbarkeit des Monomethylanilins durch Einwirkung einer Methylhalogenverbindung auf Anilin unrichtige Versuche zu Grunde liegen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 591.)

Br. Radziszewski, Ueber einige *phosphorescirende organische Körper*. Den auf S. 166 genannten Körpern, welche in alkalischer Lösung unter Einwirkung von Sauerstoff leuchtend werden, reiht Vf. noch den Formaldehyd und die Glykose an. Das Verhalten des ersteren ist besonders deshalb beachtenswerth, weil, wie E. Duchemin in seiner Abhand-

lung über das Leuchten der Noctiluca milicris angiebt, diese Thierchen auf zarter Hand eine ähnliche Erscheinung wie Brennnesseln hervorbringen. Man könnte also vermuthen, dass sie ebenso wie Ameisen, Bombyxarten und viele andere Thiere Ameisensäure ausscheiden. Der Unterschied würde jedoch darin bestehen, dass die Drüsen der Noctiluca nicht direct Ameisensäure ausscheiden, sondern vorerst Formaldehyd, der weiter durch den Sauerstoff der Luft zu Ameisensäure oxydirt wird, und dieser stetig vor sich gehende Oxydationsprocess würde sich als Leuchten documentiren. Das Licht, welches Traubenzucker unter ähnlichen Verhältnissen giebt, ist ziemlich schwach. Es lässt sich am besten wahrnehmen beim Durchleiten eines Sauerstoffstromes durch eine heisse alkoholische Lösung von Traubenzucker und Kalihydrat. Dieses Experiment ist ein weiterer Beweis der Aldehydnatur des Traubenzuckers. (Ber. Chem. Ges. **10.** 321.)

R. Radziszewski, Antwort auf die Bemerkung Chevreul's über die *Phosphorescenz organischer Körper* (S. 258). Vf. erkennt die Bedeutung der Versuche, welcher Chevreul in der genannten Bemerkung gedenkt, bereitwillig an, weist aber darauf hin, dass er bei seinen Versuchen sich doch in verschiedener Weise mit dem Gegenstande beschäftigt habe, nämlich mit der Feststellung der Bedingungen, unter welchen die Phosphorescenz eintritt. Er hat dabei erkannt, dass die Langsamkeit der Reaction zu den nothwendigen Bedingungen gehört, und stützt sich hierbei auf folgende Thatsachen: 1. Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure etc., welche sich rasch in alkalischer Lösung bei Gegenwart von freiem Sauerstoffe oxydiren, leuchten nicht. 2. Hydrofurfuramid, welches in alkalischer Lösung wenig beständig ist und sich rasch zersetzt, ist ebenfalls nicht leuchtend, während sein Isomeres, das Furfurin, welches weit beständiger ist, die Eigenschaft des Leuchtens besitzt. 3. Die gewöhnlichen Aldehyde, welche sich im Allgemeinen leicht oxydiren, sind nicht phosphorescirend, wogegen die polymerisirten Aldehyde, welche eine grössere Beständigkeit haben, diese Eigenschaft besitzen. 4. Von allen bis jetzt studirten phosphorescirenden organischen Körpern leuchtet das Lophin am stärksten. Nun aber bedarf es, um 14 Grm. Lophin unter den günstigsten Bedingungen, d. h. bei Gegenwart von 80 Grm. Kali in Alkohol gelöst und bei 45°, zu oxydiren, einer Zeit von 14 Tagen. Die Sauerstoffmenge, welche während dieser ganzen Zeit verbraucht wurde, betrug 2,2 Grm. Diese Versuche dürften genügen, um darzuthun, dass die Langsamkeit der Oxydation eine wesentliche Bedingung ist. Allerdings ist das Wort langsam sehr unbestimmt und relativ; es müssen hier Maximal- und Minimalgrenzen existiren. In vielen Fällen sind auch die Wärme, die mechanische Bewegung und die Anwendung reinen Sauerstoffes an Stelle von Luft zu den Umständen zu rechnen, welche die Phosphorescenz erhöhen. Welches aber sind jene Maxima und Minima? Diese Frage ist zur Zeit noch sehr schwer zu beantworten. Denn die Erfahrungen, die wir bis jetzt im Allgemeinen über die Schnelligkeit der chemischen Reactionen haben, sind sehr unvollständig und unbestimmt. (C. r. **84.** 656.)

A. Michael und **A. Adair**, Zur Kenntniss der *aromatischen Sulphone*. α- und β-Naphtylphenylsulphon entstehen neben einander durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemisch von Benzolsulphonsäure und Naphtalin. Auch durch Einwirkung von β-Naphtalinsulphonsäure, Benzol und Phosphorsäureanhydrid wurde ein gemischtes Sulphon erhalten, welches mit dem β-Phenylnaphtylsulphon die grösste Aehnlichkeit besitzt und wohl damit identisch sein dürfte. Diese Uebereinstimmung ist zur Beurtheilung der Structurformeln dieser Classe von Körpern und folglich auch derjenigen der Schwefelsäure wichtig. (Ber. Chem. Ges. **10.** 583.)

W. A. Tilden und **W. A. Shenstone**, Ueber *isomere Nitrosoterpene*. Nachdem die Vff. der Untersuchung von Tilden über denselben Gegenstand gedacht haben, beschreiben sie die Methode, die sie neuerlich zur Darstellung von Nitrosochloriden der Terpene angewendet haben und welche darin besteht, dass man gasförmiges Nitrosylchlorid in eine gut abgekühlte Mischung des Terpens mit Chloroform oder mit Weingeist leitet, worauf die neue Verbindung in der Regel krystallinisch abgeschieden wird. In dieser Weise wurden Nitrosochloride aus rechts und links drehendem Terpentinöl, Salbeiöl und Wachholderöl erhalten. Es ist beachtenswerth, dass alle diese Terpene sich durch ihre Einwirkung auf das polarisirte Licht und durch andere physikalische Eigenschaften unterscheiden, während die erhaltenen Nitrosoderivate sämmtlich ohne Wirkung auf das polarisirte Licht sind, bei derselben Temperatur schmelzen und auch in ihrer Krystallform augenscheinlich übereinstimmen. Die Nitrosoderivate der bei 175° siedenden Terpene, von denen das Hesperidin aus Orangeschalenöl der Typus ist, wurden ebenfalls untersucht; krystallinische Verbindungen erhielt man aus Hesperiden, Kümmelöl, Bergamottenöl und mit einiger Schwierigkeit auch aus Citronenöl. Die Nitrosochloride der beiden ersten, kurze Zeit vorsichtig erhitzt, gaben krystallinische Nitrosoderivate, während solche nicht erhalten werden konnten durch das Verfahren, welches sich so erfolgreich bei den Terpenen der ersten Classe erweist, nämlich die Behandlung mit alkohol. Kali. Die Vff. meinen, dass diese Methode nicht nur zur Unterscheidung der verschiedenen isomeren Terpenen dienen kann, sondern auch dazu, dass eine grosse Zahl der natürlichen Terpene nur physikalisch isomer, in chemischer Hinsicht aber nicht verschiedenartig sind. (Chem. N. **35.** 121.)

Th. Husemann, Weitere *Studien über weniger bekannte Gifte.* Die im Laufe der letzten Jahre unternommenen Versuche über die Abhängigkeit der Wirkung giftiger Substanzen von ihrer Zusammensetzung haben jetzt ausser den bereits früher erörterten Gruppen und Reihen gleichartiger Körper (Alkalimetalle, Phenole, Glykoside) auch noch mehrere andere betroffen. Wenn sich hierbei auch keine solchen Facta ergeben haben, welche auf die bisherigen modernen Anschauungen über den Grund der Giftigkeit so modificirend wirken wie des Vf's. Versuche mit Lithium auf das Rabuteau'sche Gesetz von den Beziehungen der Action metallischer Gifte zu ihrem Atomgewichte, und die Versuche mit Phenol auf die von Richardson aufgestellte Theorie der Abhängigkeit, in welcher die relative Grösse der Giftigkeit zum Kohlenstoffgehalte der homologen Glieder stehen soll: so haben sich doch bei einzelnen manche weniger bekannte toxikologische Thatsachen eruiren lassen. In der vorliegenden Arbeit beschränkt sich Vf. auf die giftigen Wirkungen der Ammoniakverbindungen und des Trimethylamins. (Arch. Pharm. [3] **10.** 214.)

W. Klobukowski, Zur Kenntniss des *Azonaphtalins.* Dasselbe konnte nicht nach den Methoden, welche zur Darstellung der Azokörper in der Benzolreihe zum Ziele führen, erhalten werden, dagegen entsteht es, wie bereits Schichuzky (1874. 773) erwähnt, durch Oxydation von Naphtylamin mittels Bleioxyd, allein in sehr geringer Menge. Von nicht günstigerem Erfolg war die Anwendung des Kaliumpermanganats an Stelle des Bleioxydes. Nach diesen wenig erfolgreichen Versuchen kehrte Vf. zu der von Dorr (1870. 260) beschriebenen Methode zurück, welche in der Einwirkung von Zinkstaub auf Nitronaphtalin besteht. Durch Anwendung einiger Modificationen wurde eine ziemlich gute Ausbeute erlangt. Das so dargestellte Azonaphtalin, $C_{20}H_{14}N_2$, ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff nur spurenweise löslich. Es löst sich dagegen in mit ein Paar Tropfen rauchender Salpetersäure versetztem Eisessig. Auf folgende Weise kann man eine sehr schöne Krystallisation erhalten. Die Substanz wird in Eisessig suspendirt, die Flüssigkeit mit ein paar Tropfen rother rauchender Salpetersäure versetzt und bis zur klaren Lösung gekocht. Man versetzt sie dann mit Wasser bis eine Trübung entsteht und kocht wieder bis zur vollständigen Auflösung. Beim langsamen Erkalten krystallisiren gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 275° liegt. Das Azonaphtalin stimmt in allen seinen Eigenschaften mit der von Laurent entdeckten *Naphtase* überein. Durch einen directen Versuch wurde die Identität derselben festgestellt. Vf. beschreibt sodann die Einwirkung von Salpetersäure, Brom und Jod auf das Azonaphtalin und ein dadurch erhaltenes Pentabromazonaphtalin, $C_{20}H_9Br_5N_2$. (Ber. Chem. **10.** 570.)

Legrip und **A. Petit,** Ueber die *Extraction von Caffeïn.* Indem die Vff. die verschiedenen Methoden, welche zu diesem Zwecke im Laufe der Zeit bekannt geworden sind, und namentlich auch die von Cazeneuve und Caillol vor Kurzem (S. 261) prüften, sind sie bei folgendem Verfahren stehen geblieben. Man übergiesse den gröblich gepulverten Thee mit seinem doppelten Gewichte siedenden Wassers, lasse ihn einige Augenblicke im Wasserbade maceriren, bringe das feuchte Theepulver, welches man durch diese Operation erhält, in einen Deplacirungsapparat und erschöpfe dasselbe mit Chloroform. Die Deplacirung geht sehr gut von Statten; man hört damit auf, wenn das Chloroform ungefärbt abläuft. Durch Abdestilliren des Chloroforms erhält man als Rückstand eine ölige Substanz und Caffeïn, welches durch Behandlung mit einer hinreichenden Menge siedenden Wassers und Thierkohle, durch Filtration und Abkühlung der heissen Lösung in prächtigen farblosen Krystallen gewonnen wird. Das bei diesem Verfahren mit extrahirte Tannin wird von dem Wasser zurückgehalten, während sich das Caffeïn in dem Chloroform löst. Wenn man den Thee im trocknen Zustande direct mit Chloroform behandelt, so erhält man unbefriedigende Resultate. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 290.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Lechartier und **F. Bellamy,** Ueber die *Gegenwart von Zink im Pflanzen- und Thierkörper.* (C. r. **84.** 687.)

L. Portes, Ueber die Exystenz des *Asparagins in den süssen Mandeln.* (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 430; C.-Bl. 1877. 20.)

Laujorrois, Ueber die *antiseptischen Wirkungen des Kaliumdichromates.* Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dass im Wasser, welches 1 p. c. Kaliumdichromat gelöst enthält, selbst an freier Luft alle organischen Körper, wie Fleisch, Harn, Gelatine, Pflanzenstoffe etc. unverändert aufbewahrt werden können. Bier wird durch Zusatz von $^1/_{1000}$ Dichromat nicht sauer. 100 Grm. Muskelfleisch, welches 3 Monate in einer wässrigen Lösung von Kaliumdichromat gelegen hatte, wurde getrocknet. Es hatte dann die äussere Beschaffenheit der Guttapercha. (C. r **84.** 625.)

J. Nessler, Ueber *Darstellung und Aufbewahrung der Medicinalweine.* (Arch. Pharm. [3] **10.** 236.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

W. N. Hartley, Ueber *Flüssigkeiten in Höhlungen von Mineralien.* (Journ. Chem. Soc. **31.** 1877. I. 241; C.-Bl. 1877. 215.)

N. S. Maskelyne, Ueber die *Unterscheidung der Krystalle* auf ihre optischen Eigenschaften. (Chem. N. **35.** 152.)

A. Terreil, *Metalle, welche das Eisen begleiten.* Ausser Mangan: Nickel, Kobalt, Chrom, Kupfer, Vanadin, Titan und Wolfram. (C. r. **84.** 497.)

Stan. Meunier, Untersuchungen über die *natürlichen Sulphide.* Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass die natürlichen Sulphide, mit passenden Metalllösungen zusammengebracht, deren Reduction bewirken und das Metall im metallischen Zustande abscheiden. Bleiglanz z. B. vergoldet sich in einer Goldchloridlösung fast augenblicklich und bedeckt sich in einer Lösung von Silbernitrat mit sehr zahlreichen metallischen Vegetationen. Auch Quecksilber wird unter analogen Bedingungen reducirt. Die beiden erstgenannten Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken: $3PbS + Au_2Cl_3 = 3PbCl + 2Au + 3S$ und $PbS + AgO,NO_5 = PbO,NO_5 + Ag + S$. Alle Sulphide, welche Vf. nach dieser Richtung untersucht hat (Pyrit, Schwefelkupfer, Zinkblende, Zinnober, Schwefelantimon, selbst Schwefelnatrium, welches sehr häufig in Mineralwässern vorkommt) bringen analoge metallische Abscheidungen hervor und man kann dieses Verhalten demnach als ein ganz allgemeines bezeichnen.* Die unlöslichen Sulphide werden einfach in Form grösserer oder kleinerer Stücke in die Metalllösungen gebracht. Mit dem Schwefelnatrium musste man in folgender Weise verfahren. Eine Glasröhre von 15—20 Mmtr. Durchmesser und 1 Mtr. Länge wurde vertical gestellt, mit Wasser gefüllt und an beiden Enden mit Korkstöpseln verschlossen. Das untere Ende wurde dann in ein mit Wasser gefülltes Gefäss getaucht, darin geöffnet, eine gewisse Menge des alkalischen Sulphides von unten her in die Röhre eingeführt und dieselbe rasch wieder mit dem Stöpsel verschlossen. Sobald dies geschehen, entfernte man den oberen Stöpsel und brachte an seine Stelle eine mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat gefüllte Pipette, welche oben geschlossen war. Das Silbersalz diffundirte langsam in das Wasser hinein und gelangte allmälig zu dem Sulphide, so zu sagen Molekül zu Molekül. Nach weniger als 24 Stunden beobachtet man an der inneren Wand der Röhre in der Zone, wo die Berührung der beiden Salze stattgefunden hat, einen glänzenden Ring von Schwefelsilber und reichliche Mengen metallisches Silber. Die Quantität des letzteren vermehrt sich allmälig in Form der bekannten dendritischen Vegetation, welche sich auch in der Natur so häufig findet. Auch in anderer Form ausgeführt ergab dieser Versuch immer dasselbe Resultat, z. B. indem man eine U-Röhre ganz mit Wasser füllte und dann den einen Schenkel derselben in eine Lösung von Schwefelnatrium, den anderen in eine Lösung von Silbernitrat tauchte. Gold- und Kupferlösungen gaben ähnliche Resultate. Diese Thatsachen haben ein gewisses geologisches Interesse, insofern sich dadurch gewisse mineralogische Associationen in metallführenden Gängen erklären. Gesetzt durch einen Gang von Bleiglanz filtrire Meerwasser, welches immer silberhaltig ist, so wird alles Silber durch das Sulphid angehalten und concentrirt. Bekanntlich kommt gediegenes Silber nicht selten mit Bleisalz zusammen vor, und eine Abscheidung desselben in der genannten Weise liegt ganz im Bereiche der Möglichkeit. Ferner ist es klar, dass Silber in so fein vertheiltem Zustande, wie es hierbei abgeschieden wird, jedenfalls sehr leicht unter geeigneten Umständen geschwefelt wird. Da in Erzgängen schwefelhaltige Gasausströmungen nicht selten sind, so erklärt sich dadurch das Entstehen von silberhaltigem Bleiglanz. Nach den oben gegebenen Gleichungen wird, während sich das metallische Silber abscheidet, der Schwefel frei; in der That giebt es gewisse Vorkommen von Bleiglanz, welche so reich an Schwefel sind, dass sie sich in Berührung mit einer Flamme entzünden. Am häufigsten wird aber wohl der Schwefel nicht lange im freien Zustande existiren. Entweder wird er in Folge seiner feinen Vertheilung fortgespült und dann oxydirt werden oder er verbindet sich in Folge genügend langer Berührung mit dem Silber. (C. r. **84.** 638.)

Ch. Upham Shepard, *Meteorstein* von Rochester, Fulton Co., Indiana. (Sill. Amer. Journ. [3] **13.** 207.)

J. L. Shmith, Untersuchung des *Waconda-Meteoriten*, des Bates Conty- und des Rockingham County-*Meteoreisens.* (Sill. Amer. Journ. [3] **13.** 211.)

---

* Vf. bemerkt hierzu vorläufig, dass verschiedene Selen-, Antimon-, Arsen- u. Tellurverbindungen analoge Reactionen hervorbringen; seine Versuche nach dieser Richtung haben aber erst begonnen und er hofft nächstens ausführliche Mittheilungen darüber machen zu können.

7. Analytische Chemie.

P. Casamajor, Ueber eine *neue Form der Burette*. (Chem. N. **35**. 130.)

R. W. Atkinson, *Bestimmung von Phosphorsäure bei Gegenwart von Kieselsäure*. Nach Jenkins (1876. 327) wird unter gewöhnlichen Umständen die Fällung der Phosphorsäure durch molybdäns. Ammonium durch die Anwesenheit von Kieselsäure nicht beeinträchtigt und es ist daher nicht nöthig, dieselbe vorher abzuscheiden. Vf. hat sich veranlasst gesehen, den Gegenstand einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Er beauftragte zwei seiner Schüler, Watanabe und Takamats, vergleichende Versuche hierüber anzustellen. 25 C.-C. einer Lösung von phosphors. Natrium, welche 0,025 Grm. P_2O_5 enthielten, wurden zu jedem Versuche benutzt. Die Lösung wurde mit salpetermolybdäns. Ammon versetzt, 18 Stunden stehen gelassen, der Niederschlag gewaschen, in Ammoniak gelöst, filtrirt, das Filtrat mit Magnesialösung versetzt und der Niederschlag als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Folgendes sind die Resultate:

Watanabe		Takamats	
1) Ohne Kieselsäure	0,0249 Grm. P_2O_5	1) Ohne Kieselsäure	0,0251 Grm. P_2O_5
2) „ „	0,0253 „ „	2) 0,223 Grm. SiO_2	0,0262 „ „
3) 0,3935 Grm. SiO_2	0,0291 „ „	3) 0,533 „ „	0,0274 „ „
4) 0,7870 „ „	0,0323 „ „	4) 1,106 „ „	0,0288 „ „
5) 1,1805 „ „	0,0555 „ „		

Aus beiden Versuchsreihen ergiebt sich, dass allerdings eine Vermehrung des Niederschlages durch die Gegenwart von Kieselsäure Statt findet. (Chem. N. **35**. 127.)

Eug. Dietrich, Zur *Untersuchung des Bieres auf Stärkezucker*. Vf. hat das von Haarstick (1876. 201) beschriebene Verfahren zu vereinfachen und zu verbessern gesucht und zwar durch Anwendung der Dialyse bei Trennung des Zuckers von Dextrin. Um sich zu vergewissern, dass Béchamp's *Amylin* (a. a. O.) auch ein Krystalloid sei, dialysirte er käuflichen Stärkezucker, von dem er bereits wusste, dass er nicht vollständig vergähre und Amylin hinterliess, und erzielte das für seine Absicht erfreuliche Resultat, dass sämmtlicher Zucker die Membran durchdrungen hatte. Eine andere Probe machte er in der Weise, dass er eine vergohrene Stärkezuckerlösung, die stark rechts drehte, also amylinhaltig war, ebenfalls dialysirte und auch hier den Rückstand im Dialysator bei der chemischen sowohl, wie bei der optischen Probe zuckerfrei und dem entgegen die Flüssigkeit ausserhalb des Dialysators zuckerhaltig fand. Es konnte kein Zweifel mehr herrschen, dass die fragliche nach Neubauer's Ansicht zwischen Dextrin und Zucker stehende Substanz ein Krystalloid und dadurch ihre Verwandtschaft zum Zucker eine grössere sei, wie die zum Dextrin; Vf. möchte aber auch daraus folgern, dass die Béchamp'sche Bezeichnung „Amylin" eine verfrühte und verfehlte ist. Betreffs der Bieruntersuchung ergab sich nun hieraus, dass der Zucker vom Dextrin besser durch Dialyse als nach Haarstick durch Alkohol getrennt werden könne, dass man ferner bei der Dialyse, wenn sie sorgfältig ausgeführt wird, sämmtlichen Zucker erhält. Vf. verfuhr nun in der Weise, dass er 1 Lit. Bier unter häufigen Erneuern des Wassers 4 Tage hindurch dialysirte, die Lösungen schliesslich bis auf 1000 C.-C. eindampfte, mit thierischer Kohle entfärbte und filtrirte. Das Filtrat versetzte er mit gewaschener Hefe, überliess es bei 20° C. der Ruhe, so dass schon nach 2 Tagen keine Kohlensäureentwicklung mehr zu bemerken war. Der Sicherheit wegen setzte er nochmals Hefe zu und wartete weitere 2 Tage, um dann zu filtriren und zu polarisiren. Das Resultat war das von Haarstick angegebene, wie sich Vf. durch Controlproben überzeugte; er konnte aber auch auf Grund der Untersuchungen Neubauer's (Ber. Chem. Ges. **8**. 1285), wonach der Stärkezucker des Handels ca. 20 p. c. der besprochenen nicht vergährungsfähigen Substanz enthält, durch Eindampfen des letzten Filtrates die zum fraglichen Biere verbraute Quantität Stärkezucker annähernd bestimmen und rückschliessen, wie viel Malzschrot resp Geld dadurch erspart worden sei, wenn er, wie dies die Berichte der „Vierteljahrsschrift zur Statistik des deutschen Reiches" thun, annahm, dass durch 1 Ctr. Stärkezucker durchschnittlich $2^1/_2$ Ctr. Malz ersetzt werden. Gerade diese Besprechungen dürften von Gewicht sein in streitigen Fällen, in welchen eine durch Anwendung von Surrogaten erzielte Uebervortheilung nachzuweisen ist. (Arch. Pharm. [3] **10**. 246.)

C. Kraus, Bemerkung über *Zuckerbestimmung*. Das von Perrot (S. 87.) und in der auf S. 215 citirten Arbeit über Weinanalyse etc. von Ulbricht angegebene Verfahren zur Zuckerbestimmung (Kochen mit Kupferlösung, Auflösen des Kupferoxyduls in Salpetersäure und Titriren mit Cyankalium) ist bereits vom Vf. vorgeschlagen worden. (Ber. Chem. Ges. **10**. 556.)

H. Albert und **L. Siegfried**, Beiträge zur *Werthbestimmung der Superphosphate*. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 182.)

H. Hager, Ueber *Butteruntersuchung;* aus des Vf's. Handbuch der pharmaceutischen Praxis. (Pharm. Centralh. **18.** 97.)

C. Neubauer, Ueber das *optische Verhalten verschiedener Weine* sowie über *Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine.* Forts. von 1876. 763. (Ztschr. anal. Chem. **10.** 201.)

W. Gintl, Ein *neues Verfahren der photographischen Vergrösserung.* (Polyt. Journ. **223.** 527.)

A. Letny, Ueber das *Harz*, welches bei der *Leuchtgasfabrication aus Holz und Mineralöl* entsteht. Dieses Harz hat dieselben Bestandtheile wie der Steinkohlentheer, d. h. aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Anthracen, Phenanthren und Naphtalin. Dieselben Producte erhält man beim Durchleiten des Bergöles durch eine mit Kohle angefüllte glühende Röhre. (Ber. Chem. Ges. **10.** 412.)

L. Ramdohr, *Liegel's Gasfeuerung für Retortenöfen.* (Pol. J. **223.** 482.)

O. Radde's *Stenochromie* und dessen internationale *Farbenscala.* (Pol. J. **223.** 536.)

8. Technische Chemie.

Berg und **Nepp**, *Knochenbrennofen mit Retorten.* (Pol. J. **223.** 629.)

J. W. Langley, Beziehungen zwischen der *Structur, Dichte u. chemischen Zusammensetzung des Stahles.* Vortrag gehalten in der Buffalo Meeting of the Amer. Assoc. for the Advanc. of Sc. (Chem. N. **35.** 137.)

E. Dannenberg, Nochmals *Colchicin im Biere.* Vf. hat seine früheren Untersuchungen (1876. 473) mit grösseren Quantitäten Erlanger Bieres wiederholt, um über die Natur des mit dem Colchicin so ähnlichen Stoffes Klarheit zu gewinnen, und hält sich nach dem Ergebnisse dieser Untersuchungen für überzeugt, dass die von ihm damals auf Colchicin gedeuteten Reactionen auf Bestandtheile des Malzes u. Hopfens zurückzuführen sind. (Arch. Pharm. [3] **10.** 238.)

Kleine Mittheilungen.

Bestimmung des Silbers und Goldes in den Versilberungs- und Vergoldungsflüssigkeiten; von Alfr. H. Allen. Die zur galvanischen Vergoldung und Versilberung dienenden Flüssigkeiten bestehen im Wesentlichen aus Doppelcyaniden, aber es wäre falsch zu glauben, dass irgend eine zu untersuchende Probe nur ein schweres Metall enthielte. So giebt z. B. die gewöhnliche Versilberungsflüssigkeit, welche der Hauptsache nach aus Cyansilbercyankalium (KCy + AgCy) besteht, beim Ansäuern einen Niederschlag, der fast immer durch Ferrocyankupfer mehr oder weniger röthlich gefärbt ist, wodurch sich die Anwesenheit von Kupfer und Eisen in der Lösung zu erkennen giebt. Es ist daher unzulässig das Silber in der genannten Flüssigkeit in der Weise zu bestimmen, dass man dieselbe ansäuert und das ausgefällte Cyansilber entweder direct oder nach der Ueberführung in Metall wägt. Vf. räth folgendermaassen zu verfahren. Eine gemessene Menge der Flüssigkeit wird stark mit Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. Dann leitet man Schwefelwasserstoff ein oder versetzt nach und nach mit Schwefelammonium, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das Silber fällt als schwarzes Schwefelsilber aus, frei oder fast frei von Kupfer, aber nicht von Zink. Man filtrirt ab und wäscht aus, löst in Salpetersäure, filtrirt von dem ungelöst gebliebenen Schwefel ab, fällt das Silber in bekannter Weise mit Salzsäure und wägt es als Chlorsilber. Statt den ausgewaschenen Schwefelwasserstoff- resp. Schwefelammoniumniederschlag in Salpetersäure zu lösen kann man ihn auch in einen Kolben oder ein Becherglas spritzen und mit einem Ueberschuss von Bromwasser behandeln, welches das Silber rasch und vollständig in Bromsilber überführt. Scheidet sich Schwefel aus, so versetzt man mit Brom bis zur völligen Oxydation. Hierauf setzt man siedendes Wasser zu, wäscht das Bromsilber aus, trocknet, erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen und wägt. Zur Bestimmung des Goldes in Vergoldungsflüssigkeiten empfiehlt Vf. folgendes Verfahren. Eine gemessene Menge der Vergoldungsflüssigkeit wird in einem Porcellantiegel vorsichtig bis zur Syrupconsistenz verdampft, dann mit einigen Grammen reiner Bleiglätte versetzt und nun völlig zur Trockne verdampft. Wenn man vorsichtig operirt, ist ein Verlust durch Spritzen nicht zu befürchten. Der den Abdampfungsrückstand enthaltende Tiegel wird nun bedeckt und einige Zeit einer gelinden Rothglühhitze ausgesetzt. Das Bleioxyd wird durch das vorhandene Cyanalkalimetall unter Bildung von cyansaurem Alkali reducirt; das metallische Blei vereinigt sich mit dem Gold. Man trennt das resultirende Metallkorn von der Schlacke und erhält das Gold durch Cupellation oder durch Behandeln mit reiner Salpetersäure, worauf es gewogen wird. Die Silberbestimmung in Versilberungsflüssigkeiten kann natürlich in ähnlicher Weise ausgeführt werden, nur muss man selbstverständlich die Behandlung des Metallkornes mit Salpetersäure unterlassen und das Cupellationsverfahren einschlagen. (The Analyst 1876. 178; Ztschr. anal. Chem. **16.** 254.)

Ueber das Verhalten verschiedener Amylene gegen Oxydationsmittel, von Fr. Zeidler. (Schluss aus vor. Nr.) — III. Mit übermangans. Kali in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung war ein 2 tägiges Erhitzen nothwendig. Beim Oeffnen der Röhre entweicht reichlich Kohlendioxyd. Die aus dem Destillate erhaltenen Silbersalze lieferten nach der fractionirten Krystallisation Analysen, welche auf die Anwesenheit von Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure schliessen lassen, nämlich die Procentzahlen 55,79, 58,92, 63,16, 65,22. Nicht flüchtige Säuren konnten ausser Oxalsäure (und diese nur in geringer Menge) nicht nachgewiesen werden.

IV. Mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure wurde durch 5 Tage im Wasserbade erhitzt; beim Oeffnen zeigte sich starker Druck und entströmte ein brennbares Gas; dieses wurde in einem Gasometer über Wasser aufgefangen. Man liess nun das Gas durch Brom streichen (um etwa mitgerissenes Amylen oder gebildete Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n}$ zurückzuhalten), von da aus ging das Gas durch Barytwasser, um Kohlensäure und das mitgerissene Brom zu binden, schliesslich wurde es über Chlorcalcium getrocknet und in einer graduirten Röhre über Quecksilber aufgefangen.

Zu dem über Quecksilber aufgefangenen Gase wurde nun Pyrogallussäure und Kali zugelassen, wodurch ein Theil desselben absorbirt wurde. Hierauf wurde versucht, ob der Rest des Gases durch absoluten Alkohol oder Aether absorbirbar sei und Vf. liess diese Agentien über das Quecksilber aufsteigen; es zeigte sich jedoch keine merkliche Absorption. Um sich zu überzeugen, ob das Gas leicht condensirbar ist, umgab Vf. das Rohr mit einer Kältemischung, konnte jedoch keine Verflüssigung, ja nicht einmal eine bedeutende Volumverminderung wahrnehmen; er schloss daher, dass er wahrscheinlich mit Kohlenoxyd es zu thun hätte und liess, um sich zu überzeugen, das feuchte Gas im Winkler'schen Apparate über Kupferchlorür (in salzsaurer Lösung) stehen. Das Gas wurde grossentheils absorbirt und die Flüssigkeit zeigte folgende Reactionen: Mit Kalilauge gab sie einen Anfangs gelben, im Ueberschusse des Fällungsmittels alsbald schwarz werdenden Niederschlag. Mit Ammoniak trat blaue Färbung ein, indem Gasblasen entwichen und darauf zugesetzte Kalilauge erzeugte einen blauen Niederschlag. Nachdem so die Anwesenheit von Kohlenoxyd erwiesen war, wurden die nach oben angegebener Methode erhaltenen Silbersalze der Analyse unterworfen. Dieselben lieferten an Silbergehalt Procentzahlen, aus denen man auf Buttersäure und Essigsäure mit Bestimmtheit und wohl auch auf Propionsäure schliessen konnte.

V. Mit Chromsäure in wässeriger Lösung ausgeführte Versuche gaben Kohlensäure, ferner im Destillate Essigsäure, und eine höhere homologe derselben, doch gestattete die geringe Menge der letzteren nicht, die Frage zu entscheiden, ob Butter- oder Propionsäure hier vorliege. Von nicht flüchtigen Säuren hatten sich geringe Mengen von Bernsteinsäure gebildet.

V. Jodsaures Kali in angesäuerter Lösung wirkt beim Erwärmen heftig auf das Amylen ein. Es bildete sich obenauf eine braune Schicht, ferner viel Kohlensäure und Essigsäure. Wie man sieht, kann also aus diesem Amylen je nach Anwendung eines Oxydationsmittels Bernsteinsäure, Oxals., Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure erhalten werden.

Das *zweite Amylen*, welches Verf. der Oxydation unterwarf, wurde nach der Vorschrift von Erlenmeier dargestellt, indem aus optisch inactivem Amylalkohol bereitetes Jodamyl mit alkoholischer Aetznatronlösung im Wasserbade erhitzt wurde. Das so erhaltene Product über Natrium getrocknet und zu wiederholten Malen fractionirt, zeigte der Hauptmenge nach seinen Siedepunkt zwischen 22—23° bei einem auf 0° reducirten Barometerstande von 738 Mmtr. Die damit ausgeführten Oxydationsversuche führten zu folgenden Resultaten:

I. Uebermangansaures Kali in alkalischer Lösung greift dieses Amylen schon an, ohne dass Erwärmen nöthig wäre. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Oxydation als beendet anzusehen und wurde daher mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich Kohlensäure entwickelte. Im Destillate fand man Buttersäure, Essigsäure, vielleicht Propionsäure, wie sich aus den bei der Analyse der Silbersalze erhaltenen Zahlen ergiebt. Diese Salze hinterliessen beim Glühen an Silber in Procenten 54,96, 60,34, 64,73, 64,68.

Von nicht flüchtigen Säuren war, wie sich Vf. nach dem oben angegebenen Gange überzeugte, Oxalsäure und Bernsteinsäure gebildet worden und zwar die letztere in so grosser Menge, dass man dieselbe durch Fällen mit Bleiacetat und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff isoliren konnte. Die so erhaltenen Krystalle gaben mit Eisenchlorid die charakteristische Fällung, entwickelten beim Erhitzen kratzende Dämpfe und zeigten einen Schmelzp. von 18°.

II. Mit übermangansaurem Kali in neutraler Lösung erhielt man im Wesentlichen dieselben Resultate. Die Analysen der Silbersalze schwankten auch hier zwischen 55,52 und 64,92. Ebenso hatte sich Oxalsäure und Bernsteinsäure gebildet, die letztere jedoch in etwas geringerer Menge.

III. Uebermangansaures Kali in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung giebt mit Amylen neben Kohlensäure und Essigsäure noch eine oder mehrere höher homologe, der letzteren wenigstens wurden Silbersalzanalysen mit 57,21 p. c. erhalten, welche auf Buttersäure und vielleicht Propionsäure schliessen lassen. Bernsteinsäure findet sich nur in geringer Menge im Rückstande, dagegen Oxalsäure in bedeutenderer Menge.

IV. Mit Schwefelsäure und doppeltchroms. Kali liess Vf. das Amylen durch 6 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur zusammenstehen. Beim Oeffnen entweicht Kohlensäure und die aus dem Destillate erhaltenen Silbersalze hinterliessen beim Glühen 55,43, 60,2, 63,61 u. 64,65 p. c. an me-

tallischem Silber, welche Zahlen der Butter-, Propion- und Essigsäure entsprechen. Nicht flüchtige Säuren hatten sich nicht gebildet.

V. Mit CrO_3 in wässeriger Lösung ist mehrtägiges Erhitzen auf 90° nothwendig, um eine schnelle Einwirkung zu erzielen. Die Analysen der Silbersalze führen zu den Zahlen 55,62, 58,47, 62,84, 64,82. Eine kleine Menge eines in Alkohol löslichen, bei der Destillation bleibenden Rückstandes konnte nicht genau erkannt werden.

VI. Mit conc. Salpetersäure durch mehrere Tage erhitzt schieden sich am Boden grüne ölige Tropfen, wahrscheinlich ein Nitroproduct des Amylens aus, während der übrige Theil des Amylens grösstentheils zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt wurde. Ebenso wirkt jodsaures Kali mit Schwefelsäure vollkommen zerstörend auf das Amylen ein. — Das vorliegende Amylen giebt also bei der Oxydation mit verschiedenen Körpern Bernsteinsäure, Oxalsäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Ein *drittes Amylen*, welches Vf. der Oxydation unterwarf, ist das von Flavitzky (187**3**. 708) aus Aethylamyläther mit Phosphorpentoxyd erhaltene. Er stellte dasselbe am zweckmässigsten dar, indem er den Aethylamyläther zu im Wasserbade erhitztem Phosphorpentoxyd langsam zutropfen liess, der Rückflusskühler war mit einem mit Brom gefüllten Kölbchen verbunden; um jedoch ein Zurücksteigen der Bromdämpfe zu verhindern, war zwischen ersterem und letzterem Quecksilber eingeschaltet. Die durch das Quecksilber entweichenden Gase wurden reichlich von Brom absorbirt; dieses Product, mit Kalilauge und Wasser gewaschen und hierauf getrocknet, der fractionirten Destillation unterworfen, liefert eine bei 130° siedende Flüssigkeit, welche bei 0° erstarrt u. sonst überhaupt alle Eigenschaften des Aethylenbromides zeigt. Es verläuft somit die Reaction unzweifelhaft nach der Gleichung $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle O - H_2O = C_5H_{10} + C_2H_4$. Das erhaltene Amylen, gewaschen, getrocknet und fractionirt, siedet bei 33° bei einem Barometerstande von 741 Mmtr.

I. Mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung oxydirt, liefert dasselbe Kohlensäure in grossen Mengen, ferner Essigsäure und Oxalsäure. Dieselben Producte werden erhalten, wenn man mit neutraler oder saurer Lösung von übermangansaurem Kali arbeitet.

II. Die Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit Schwefelsäure liess Vf. durch ca. 6 Wochen mit dem Amylen zusammen eingeschlossen stehen. Beim Oeffnen zeigte sich wenig Druck, es waren nur geringe Mengen von Kohlensäure gebildet worden. Im Destillate fanden sich bedeutende Mengen Ameisensäure; nachdem diese durch anhaltendes Kochen mit Silberoxyd entfernt waren, wurde fractionirt, krystallisirt und die Silbersalze analysirt. Vf. erhielt 60,19, 62,10. 64,72. 64,81 p. c. Silber. Da die 60 p. c. Silber enthaltende Fraction nochmals umkrystallisirt, fast die gleichen Zahlen, nämlich 60,18 lieferte, so kann wohl nicht gut das Vorhandensein einer höher homologen Säure, als der Propionsäure, angenommen werden. Nichtflüchtige Säuren waren keine vorhanden.

III. Wird das Amylen mit Chromsäure in wässeriger Lösung durch 3—4 Tage auf 90° erhitzt, so erhält man dieselben Producte, nur bilden sich noch geringere Mengen von höher molecularen Säuren. Die Silbersalzanalysen gaben 61,22, 64,46, 65,2 p. c. Silber.

IV. Mit Salpetersäure giebt dieses Amylen zum Unterschiede von dem vorhergehenden keine schweren öligen Tropfen (Nitroproduct), im Uebrigen wird auch dieses Amylen durch ein so heftiges Agens wie conc. Salpetersäure vollkommen zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt.

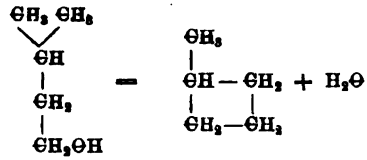
V. Jodsaures Kali mit Schwefelsäure wirkt ebenfalls heftig ein. Es wurde neben Kohlensäure und essigs. Silber auch eine Fraction erhalten, welche 63,37 p. c. Silber enthält. Es scheint sich also doch spurenweise Propionsäure gebildet zu haben.

Das zuletzt besprochene Amylen gab also bei den ausgeführten Oxydationsversuchen lediglich Oxalsäure, Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. Aus den erhaltenen Oxydationsproducten einen sicheren Schluss auf die Constitution der drei besprochenen Amylene zu ziehen, ist wohl nicht gut möglich, jedoch möchte Vf. bemerken, dass es in keinem Falle gelungen ist, Valeriansäure oder Brenzweinsäure unter den Oxydationsproducten aufzufinden. Es scheint nur, dass die bei der Oxydation des aus Chlorzink und Amylalkohol bereiteten Amylens erhaltenen Oxydationsproducte gegen die von Flavitzky (Annal. 179. 340) aufgestellte Formel sprechen, da aus einem Körper, dem die Constitution

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C = C \left\langle\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right.$$

zukommt, die Bildung von Bernsteinsäure und Buttersäure wohl schwer zu erklären ist; vielmehr glaubt Verf., dass diese Formel dem aus Aethylamyläther mit Phosphorsäureanhydrid erhaltenen Amylen zukommt, welches er mit dem erstgenannten durchaus nicht für identisch hält Denn 1. unterscheiden sich ihre Oxydationsproducte und 2. giebt ja das gewöhnliche Amylen nach Guthrie (Ann. 171. 16) mit conc. Salpeters. ein Nitroproduct, was Vf. auch unter den Umständen, unter denen er arbeitete, bei dem aus Jodamyl bereiteten, bestätigt fand, während er bei der Oxydation des anderen mit Salpetersäure die Bildung eines derartigen Körpers nicht beobachten konnte. Wie gesagt, es ist nicht möglich, dem gewöhnlichen Amylen eine bestimmte Formel zu geben, jedoch liegt die Vermuthung nahe, dass bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol die Wasserabspaltung nicht von zwei neben einander liegenden Kohlenstoffatomen Statt findet, sondern dass vielmehr das

eine H- Atom direct einem entfernter liegenden C-Atom entzogen wird, so dass sich eine geschlossene Kette bilden würde:



Diese Vermuthung hat schon LIEBEN (Ann. Suppl. 7. 218) anlässlich der Besprechung der Jodoformreaction ausgesprochen und scheint dieselbe in den bei der Oxydation erhaltenen Producten eine neue Stütze gefunden zu haben. Uebrigens ist die Frage über die Constitution der Amylene noch keineswegs spruchreif und gedenkt Verf., sobald ihm die kältere Jahreszeit wieder gestattet, mit diesen leicht flüchtigen Substanzen zu arbeiten, durch weiteres Studium verschiedener Amylene und ihrer Derivate nähere Aufklärung darüber zu erhalten. (Wien. Sitzungsb. 74. II. Abth. 292.)

Untersuchung der Feuergase im Kalkringofen, von H. SEGER. Ueber die Zusammensetzung der Verbrennungsgase in Kalk- und Ziegelöfen waren bisher noch keine umfassenden Bestimmungen gemacht worden. Vf. hat Untersuchungen veröffentlicht, welche er an einem Kalkringofen von F. HOFFMANN in Berlin ausführte. Die Verhältnisse waren möglichst ungünstig, indem der in dem Ofen gebrannte Rüdersdorfer Muschelkalk eine sehr hohe Temperatur zum Garbrennen erfordert, in grossen Stücken eingesetzt wird und eine sehr schlechte Braunkohle verwendet wurde. Die Kohle, Senftenberger Förderkohle, enthielt Kohlenstoff 34,9, Wasserstoff 3,8, Sauerstoff 15,5, Wasser 42,7, Asche 3,1.

Um festzustellen, wie die Verbrennung in verschiedenen Höhen des Ringofens, auf der Ofensohle und unter dem Gewölbe verläuft, wurden alle 10 Minuten durch dünne Eisenrohre die Feuergase an den betreffenden Stellen aus dem Ofen aufgesogen. Die wesentlichsten Resultate dieser Untersuchungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Zahl der Einzelversuche	Saugung des Schornsteines	Zusammensetzung der Feuerluft. 100 Cmtr. unter dem Gewölbe				Procente der effectiv verbrauchten Luft	Kohlensäure herstammend aus dem		Zusammensetzung der Feuerluft 10 Cmtr. über der Ofensohle				Procente der effectiv verbrauchten Luft	Kohlensäure herstammend aus dem		
		Kohlensäure	Sauerstoff	Kohlenoxyd	Stickstoff		Kalkstein	Brennmaterial	Kohlensäure	Sauerstoff	Kohlenoxyd	Stickstoff		Kalkstein	Brennmaterial	
	mm															
6	53	7,6	12,2	0	80,0	44,5	0	7,6	9,2	10,9	0	80,5	49	0,5	8,5	a
6	25	17,4	6,2	0	76,4	69	5,2	12,2	17,3	6,5	0	76,0	68	5,5	11,8	b
8	23	16,3	7,1	0	74,0	63	4,8	11,5	15,3	8,2	0	74,0	59	4,9	10,4	b
7	67	11,5	10,0	0	78,5	52	2,2	9,3	13,0	8,3	0	76,1	61	2,5	10,9	b
7	54	12,3	12,3	0	75,8	38	5,7	6,7	18,1	8,1	0	74,0	59	8,3	10,0	c
9	30	19,0	8,1	0	72,4	56	9,6	9,4	27,7	2,9	0	64,5	84	14,4	13,4	c
6	61	10,6	14,9	0	76,7	27	3,9	4,9	24,6	0	2	73,0	100	9,1	16,5	c

a. Unzureichende Temperatur für partielle Zersetzung des Kalkes. b. Langsames Fortschreiten des Feuers bei mässiger Temperatur. c. Rasches Fortschreiten des Feuers bei hoher Temperatur.

Bei mässigem Zuge ist demnach die Zusammensetzung der Verbrennungsgase auf der Ofensohle und unter dem Gewölbe dieselbe, bei sehr heftigem Zuge zeigen sich jedoch ziemliche Differenzen zwischen oben u. unten; die wohl dadurch zu erklären sind, dass die oberen Theile der Heizschächte bald von Kohlen entblösst werden und die horizontal streichende Luft hier weniger Brennmaterial vorfindet, als nöthig ist, um sie ihres Sauerstoffes zu berauben. Man sieht dagegen, dass in den unteren Schichten der Sauerstoff der Luft nahezu verzehrt ist. Es stimmen diese Zahlen mit der in der Praxis gemachten Beobachtung überein, und diese findet hierin ihre Erklärung, dass bei übermässig starkem Zuge im Ringofen die Glut an der Ofensohle sehr heftig steigt, während die oberen Partien in der Hitze zurückbleiben. (D. Töpfer- u. Ziegler-Z. 1876. 105; Pol. J. 224. 226.)

Wärmeeffecte verschiedener Substanzen.

Bei Verbrennung von 1 Grm. in Sauerstoff	Verbrennungs-product	Grm. Wasser um 1°C. erhitzt	Beobachter
Diamant	Kohlensäure	7,770	Favre und Silbermann
Graphit, natürlicher	do.	7,811,5	do.
„ „	do.	7,781,7	do.
„ künstlicher vom Hohofen	do.	7,787,5	do.
„ do.	do.	7,737,1	do.
Gasretortengraphit	do.	8,047,3	do.
Kohle von Holz	do.	7,237	Lavoisier
„	do.	7,167	Dulong
„	do.	7,912	Desprets
„	do.	7 714	Grassi
„	do.	8,080	Favre und Silbermann
„	do.	7,900	Andrews
„	Kohlenoxyd	2,473	Favre und Silbermann
„	do.	2,227	Andrews
„ in Sauerst. u. Stickoxydg	do.	11,158,2	Favre und Silbermann
Kohle von Zucker	Kohlensäure	8,039,8	do.
Kohlenoxydgas	do.	2,402,7	do.
Wasserstoffgas	Wasser	34,462	do.
„	do.	33,808	Andrews
„	do.	34,743	Dulong
„	do.	34,666	Grassi
Wasserstoffgas in Chlor verbrannt	Chlorwasserstoffg.	23,783,3	Favre und Silbermann
Sumpfgas	Kohlens. u. Was.	13,063	do.
„	do.	13,108	Andrews
Oelbildendes Gas	do.	11,857,8	Favre und Silbermann
„	do.	11,942	Andrews
Wasserfr. Alkohol	do.	7,183,6	Favre und Silbermann
„	do.	6,850	Andrews
Schwefel, natürl., in fein. Kryst., sehr rein	Schwefl. Säure	2,220,9	Favre und Silbermann
„ undurchsichtig	do.	2,249	do.
„ 7 Jahr vorher geschmolzen	do.	2,216,8	do.
„ geschmolz. 1/2 St. nach d. Kryst.	do	2,258,6	do.
„ in weichem Zust., 1/2 St. nach dem Schmelzen	do.	2,253,2	do.
Schwefelblumen	do.	2,307	Andrews
Schwefelkohlenstoff	Kohlens. und schwefl. Säure	3,400,5	Favre und Silbermann
Kiesel, amorph	Kieselsäure	7,830	Troost und Hautefeuille
„ nach d. Schmelz. u. Krystall.	do.	1,540	do.
Bor, amorph	Borsäure	14,420	do.
Phosphor	Phosphorsäure	5,747	Andrews
Zink	Zinkoxyd	1,301	do.
„	do.	1,357,6	do.
Magnesium	Magnesia	6,130,5	Ditte
Eisen	Eisenoxyduloxyd	4,134	do.

(Eng. and Min. J. **23**; B.- und Hüttenm.-Ztg. **36**. 144.)

Ueber einige merkwürdige Erscheinungen in Geissler'schen Röhren; von Edm. Reitlinger und Alfr. v. Urbanitzky. 4. Mitth. (vgl. 1876. 733.) Um die Ursachen und Gesetze der Repulsionen und Attractionen zu ermitteln, welche zwischen den leuchtenden Gassäulen in Geissler'schen Röhren und genäherten Leitern stattfinden, stellten die Vff. zahlreiche Versuche mit Wüllner'schen Röhren von cylindrischer Form (ohne capillaren Theil) an. Sie experimentirten mit Luft, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff, welche sie mittelst einer Quecksilberluftpumpe verdünnten, während sie sich gleichzeitig an einem Multiplicator über die Veränderungen des inducirten Stromes belehrten. Der Zusammenhang zwischen Barometerstand und Ablenkung der Multiplicatornadel erwies sich selbst als von Interesse, daher soll er seinerzeit in dem ausführlichen Berichte näher besprochen werden. Indem die Vff. unter den erwähnten verschiedenen Umständen und noch anderen die Einwirkung und das Verhalten genäherter Leiter studirten, gelangten sie zur Ueberzeugung, dass man es hier mit einer Wechselwirkung zwischen Ansammlungen statischer

Elektricität auf den genäherten Leitern und strömender Elektricität in den Geissler'schen Röhren zu thun hat, deren Gesetze aber darum schwieriger, als die statischen und dynamischen zu ermitteln sind, weil auch die chemische Verschiedenheit der eingefüllten Gase grossen Einfluss auf den sichtbaren Gang der Erscheinung nimmt. Die von mathematischen Physikern wiederholt ins Auge gefasste Combination einer Wechselwirkung ruhender und bewegter Elektricität, die aber bisher des experimentellen Materiales entbehrte, nennen wir sie *Statodynamik*, ist es, die nach der Vff. Meinung in den Repulsionen und Attractionen zwischen den in der Geissler'schen Röhre leuchtenden Gassäulen und den genäherten Leitern zu Tage tritt. In dieser Auffassung bestärkten diese Versuche, die bei einseitiger Zuleitung des Inductionsstromes von nur einem Ruhmkorffpole, bei, wie es die Vff. nennen, ungeschlossenem Strome angestellt wurden. Wenn man in diesem Falle einen Elektromagneten einwirken lässt, trennt man zwei entgegengesetzt gerichtete Stromfäden, von denen der eine angezogen, der andere abgestossen wird, und zwar unabhängig von dem wechselnden Zeichen der auf dem Leiter angesammelten Elektricität. Die Abstossung ist übrigens in diesem Falle viel auffälliger als die Anziehung. Dadurch erklärt sich, dass man ohne Magneten, wo die beiden Ströme nicht getrennt werden, nur eine sehr auffällige Abstossung sieht. Dieser überwiegende Strom ist nun derjenige, der nach üblicher Sprechweise dem Einströmen der positiven Elektricität aus dem mit dem Ruhmkorff allein verbundenen Drahte in die Röhre entspricht. Dies fand unabhängig von der Richtung des primären, inducirenden Stromes Statt und wurde vom Multiplicator, soweit derselbe deutliche Ablesungen gestattete, bestätigt. Da diese Richtung nun bald die des Oeffnungs-, bald die des Schliessungsstromes ist, deren Unterschied aber gegenüber der Neigung zur positiven Einströmung zurücktritt, so dürfte man wohl berechtigt sein, von einem elektropolaren Unterschiede zu sprechen. Näheres der in der Vorbereitung begriffenen ausführlichen Mittheilung vorbehaltend, bemerken die Vff. nur, dass sich bisher Kohlensäure und Kohlenoxyd als jene Gase erwiesen haben, bei welchen die Elektrorepulsion durch genäherte Leiter am eclatantesten und schon aus grösserer Entfernung eintritt. Indem sie unter all den von ihnen veränderten Umständen auch die Einwirkung genäherter Leiter auf das Kathodenlicht untersuchten, fanden sie im Allgemeinen dessen schon früher erwähnte Unempfindlichkeit bestätigt. Als sie aber bei Füllung mit Wasserstoffgas und einer Verdünnung bis auf 0,2 Mmtr. und weniger Druck das Glasende an der Kathode von zwei Seiten berührten, sahen sie, dass die zur selben Zeit wahrnehmbaren, beiläufig 1 Cmtr. von einander entfernten Schichten des Anodenlichtes sich auffällig in einer dem positiven Strome entgegengesetzten Richtung bewegten. Die früher durch einen Zwischenraum vom Anodendrahte getrennte erste Schichte trat bis an diesen heran, und so wich jede Schichte ungefähr um ihre eigene Breite dem Strome entgegen zurück. Näherte man den Schichten den Finger von seitwärts, so war eine kaum merkbare Abstossung vorhanden; auch fand die Erscheinung Statt, wenn man die Glasröhre an der Kathode entweder umfasste, oder wenigstens an zwei gegenüber liegenden Stellen berührte. Bei ähnlicher Verdünnung und Schichtung fand sie bei Sauerstoffgas nicht Statt.

Alle untersuchten Gase zeigten bei hoher Verdünnung Fluorescenz an dem die Kathode umgebenden Theile der Glasröhre. Diese Fluorescenz war meistens grün, wie man es bei dem Glase der Wüllner'schen Röhren erwarten musste. Um so merkwürdiger erschien es, dass man bei möglichst reinen Gasen die Fluorescenz in einigen Fällen anders gefärbt sah, bei Wasserstoffgas grünlichgelb und bei Sauerstoffgas gar röthlich (Carmin). Wenn im letzteren Falle ausser dem Sauerstoffgase in der Wüllner'schen Röhre noch eine Luftstrecke in die Leitung des inducirten Stromes eingeschaltet wurde, so ging mit deren steigendem Widerstande die carminrothe Fluorescenz durch eine gelbgrüne Zwischennuance in ihre gewöhnliche grüne Färbung über.

Nich minder beachtenswerth erscheint es, dass eine Geissler'sche sogen. Vacuumröhre, die den Strom des Ruhmkorff von 1 Cmtr. Schlagweite völlig unterbrach und dem entsprechend dunkel blieb, zwischen die Pole des Elektromagneten gebracht, der Elektricität desselben Ruhmkorff unter lebhafter Lichtentwickelung einen Durchgang gestattete. Diese Thatsache dürfte die Ansicht unterstützen, dass nicht das äusserst verdünnte Elektroden-Intervall dieser Röhren als solches isolirt, sondern dass, wie schon Hittorff aussprach, die Unterbrechung des Stromes durch die Kathode bewirkt wird; Vff. würden sodann glauben, durch eine Repulsion der aus Draht, also einem guten Leiter gefertigten Kathode, was ein specieller Fall der Elektrorepulsion von Anodenlicht durch genäherte Leiter wäre. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, dass bei einigen Röhren, welche die Elektrorepulsion besonders stark zeigen, im Laufe dieser Untersuchungen häufig das Licht gänzlich auslöschte und der Strom unterbrochen wurde, wenn man den Finger oder einen metallischen Leiter näherte.

Wenn man die cylindrischen Röhren in verticaler Stellung mit der Kathode zwischen die Pole des Elektromagneten bringt, so bildet das Kathodenlicht die von Plücker angegebene magnetische Fläche und das Anodenlicht drängt sich in der Aequatorialebene als geschichteter Lichtfaden an das Glas der Röhre an. Die Lage des letzteren beschrieb schon Plücker und die Schichtenvermehrung durch den Magneten erwähnten die Vff. in einer früheren Mittheilung. Nähert man nun einen dritten Magnetpol, so lenkt dieser der Art ab, als hätte die Lichtfläche an der Kathode durch den ursprünglich wirkenden Magneten paramagnetische Polarität, dagegen jede Schicht des Kathodenlichtes diamagnetische Polarität erhalten. Da der dritte Magnetpol auch die Lage der magnetischen Curven ändert, so genügt diese Wahrnehmung noch nicht zum strengen Nachweise der Polarität selbst. Im ungeschlossenen Strome sieht man aber an derselben Drahtelektrode zwei senkrecht auf einander

stehende Lichtflächen von verschiedener Färbung, eine axiale und eine äquatoriale. Wohl ist letztere nur an einer Seite des Drahtes sichtbar und auch hier weniger vollständig, als die axiale; insbesondere ist ihr hellstes Licht an die Glaswand gedrängt; dennoch findet das gleichzeitige Auftreten beider Erscheinungen unter solchen Umständen hier Statt, dass es unmöglich ist, beiderlei Verhalten durch eine Anwendung des Ampère'schen Gesetzes für die Wechselwirkung zwischen Magnetpolen und Stromleitern zu erklären, während die Annahme der oben erwähnten Polaritäten zu einer solchen Erklärung nur noch des Zusatzes eigenthümlicher Bewegungen der das Anodenlicht bildenden Gasmoleküle bedarf. Eines ähnlichen Zusatzes konnte aber auch PLÜCKER nicht entbehren. Schreibt man aber dem Kathoden- und Anodenlichte unter Einwirkung magnetischer Kräfte verschiedene magnetische Polarität zu, so darf man sogar hoffen, das Wesen des Para- und Diamagnetismus selbst aus diesen Erscheinungen ableiten zu können.

Wendet man flache Anker an und legt die cylindrische Röhre horizontal und axial über dieselben, so erhält man über den Ankern selbst die von PL. beschriebenen horizontalen Ablenkungen nach entgegengesetzten Seiten der Röhre. Zugleich reicht aber der Lichtfaden zunächst der Anode nur bis an die dem anderen Anker zugewandte Ankerkante. Daselbst tritt das Licht an die andere Seite der Röhre in einen Schwall, der zur Ankerkante heruntergebogen ist. Nun setzt sich das Licht auf der zweiten Seite der Röhre fort, weicht aber in einem vertical aufwärts abgelenkten Bogen der anderen Magnetkante aus. Dabei nimmt man interessante Details bezüglich der Schichten wahr. Diese, sowie die Beobachtungen über das Verhalten von Trichterröhren unter ähnlichen Umständen behalten sich die Vff. für die ausführlichen Mittheilungen vor. (Wien. Anz. 1877. 100.)

Studien über den Weinfarbstoff und über Weinfärbung, von V. GRIESSMAYER. I. Blauen Bozener Trauben mit kleinen Beeren wurden die Bälge mit dem Messer abgezogen u. diese mit Wasser digerirt, in welches 5 Min. lang Kohlensäure geleitet wurde. Nach 18 Stdn. wurde die rothe Flüssigkeit decantirt und so lange nachgewaschen, bis das Waschwasser farblos und neutral ablief. Nun digerirte man den Rückstand mit Alkohol von 92 p. c. durch 24 Stdn. hindurch. Es entstand eine intensiv rothe Flüssigkeit; man decantirte sie, destillirte den grössten Theil des Alkoholes ab und brachte den Rest der Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne. Es blieb ein dunkelrother Rückstand in kaltem Wasser mit blutrother Farbe löslich. Die mit Alkohol extrahirten Bälge wurden nun mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos ablief, und wiederum mit Alkohol von 92 p. c. digerirt. Es entstand hierdurch eine rothviolette Flüssigkeit (2. Alkoholauszug). Eine dritte Behandlung mit Alkohol gab eine schwachrothe, ins Bläuliche ziehende Färbung der Flüssigkeit. Nachdem diese decantirt und mit Wasser ausgewaschen war, wurden die Bälge mit verdünnter Schwefelsäure 18 Stdn. digerirt. Sie wurden zwar hierdurch roth, die Flüssigkeit aber nur ganz schwach gefärbt. Eine Probe derselben, mit Natron oder Ammon versetzt, wurde nur vorübergehend violet und dann rasch farblos.

A. Verhalten des ersten wässerigen, schwach sauren und leicht rosa gefärbten Auszuges:

a. Durch Essigsäure, Weinsäure und verdünnte Schwefelsäure wird er mit steigender Intensität roth. Dieses Roth wird durch Ammon in Blauviolet umgewandelt, durch Säurezusatz wieder hergestellt. Neutrales weinsaures Kali ist ohne Einfluss auf die Färbung. b. Durch Ammon oder Natron wird er grünlichbraun; durch Weinsäure wird dieses Braun wieder roth. c. Schwefelsaures Ammon und Alaun sind ohne Einfluss auf die Färbung. d. Tannin, sowie Traubenkerngerbsäure verändern die Farbe nicht. e. Durch Bleizucker entsteht ein missfarbiger Niederschlag, der durch Zusatz von etwas Essigsäure blau, durch mehr Essigsäure roth wird.

B. Verhalten des ersten weingeistigen purpurrothen Extractes:

a. Durch Weinsäure wird es hellblutroth. b. Mit Ammon blauviolet, dann auf Zusatz von Weinsäure oder Schwefelsäure wieder roth und dieses Roth dann durch Natron grünbraun, durch Ammon aber halblila, halbgrün. c. Mit Natron grün, dann hellbraun. d. Mit neutralem weinsauren Kali bläulich violet. e Mit Alaun bläulicher Ton, auf Zusatz von Weinsäure dann hellroth. f. Mit Bleizucker und Bleiessig blauer Niederschlag.

Die Fehling'sche Lösung wird durch beide Extracte reducirt.

C. Verhalten des zweiten weingeistigen rothvioletten Auszuges:

a. Durch Natron wird er dunkelgrün; auf Zusatz von Schwefelsäure wird dieses Grün roth u. dieses Roth dann durch Natron blass dunkelgrün, durch Ammon graulila grünlich. b. Durch Ammon blassgrün. c. Durch Bleizucker grüne Färbung (ohne Niederschlag), die durch successiven Zusatz von Essigsäure blauviolet und dann röthlicher wird, aber nie ganz roth.

II. Beeren von bläulichrothen Malaga-Trauben wurden in ähnlicher Weise wie die Bozener Trauben behandelt u. die Bälge zunächst mit kohlensaurem Wasser 18 Stdn. digerirt. Dann wurde ein zweiter wässeriger Auszug veranstaltet, der bereits eine gänzlich ungefärbte Flüssigkeit lieferte. Nach der Decantation dieses Auszuges digerirte man die Bälge mit Alkohol von 92 p. c. und erhielt hierdurch einen gelben ins Bläuliche schimmernden Auszug.

A. Verhalten des ersten wässerigen, schwach röthlichen Auszuges:

a. Mit Ammon grün. b. Mit Natron saftig grüngelb, beide durch Säuren wieder roth. c. Durch Säuren roth.

B. Verhalten des zweiten wässerigen ungefärbten Auszuges:

a. Mit Natron grünlichgelb. b. Mit Ammon schwach grünlich. c. Mit Schwefelsäure roth;

dieses Roth wird durch Ammon blauviolet, aber nur schwach und rasch verblassend. d. Durch Bleizucker keine Reaction. e. Bei längerem Stehen setzte dieser farblose Rosit Substanz ab, die zwar nach 14 Tagen bereits compendiöse Flocken, welche sich bei mikroskopischer Prüfung als Massen von Carpozyma apiculatum neben geringen Mengen von Bacillen und Coccen enthüllten. Die Flüssigkeit gab dann mit Schwefelsäure nur mehr einen kaum merklichen gelbröthlichen Ton.

C. Verhalten des weingeistigen gelblichen Auszuges:

a. Mit Natron dunkelgrüngelb. b. Mit Ammon hellgrüngelb, auf Zusatz von Schwefelsäure prachtvoll roth, welches Roth dann auf Zusatz von Ammon durch Blauviolet nach Graublau hin sich veränderte. c. Durch Säuren roth. d. Mit Bleizucker gelb opalescirend und auf Zusatz von Essigs. nicht blau, sondern gleich roth.

III. Um künstliche Weinfärbungen zu erkennen, wurden folgende Farbstoffe auf ihr Verhalten zu Reagentien näher untersucht:

1. Vergohrener Heidelbeersaft (Vaccinium Myrtillus). 2. Hollunderbeerensaft (Sambucus niger).
3. Attichbeerenabkochung (Sambucus ebulus). 4. Pappelrosen (Flores Malvae arboreae).
5. Flores Malvae sylvestris. 6. Saft von rothen Rüben. 7. Cochenille mit Rötzer Wein abgekocht.
8. Fernambukholz mit Rötzer gekocht. 9. Fuchsinlösung.

Die in nächster Nr. folgende Tabelle giebt die betreffenden Reactionen.

IV. Mit Rücksicht auf vorstehende Ergebnisse wurden folgende Weine untersucht. Bei dem zweiten derselben, einem Desse Pauillac, wurde besonders auf Fuchsin untersucht, aber keines gefunden.

1. Bordeaux aus dem Keller eines Privaten ohne Quellenangabe.

Man dampfte 300 C.-C. ein und nahm den Rückstand mit Wasser auf. So erhielt man mit

Ammon: Grünlichbraune Färbung und dunkelbraunen Niederschlag.
Natron: Grünlichbraune, hierauf dunkel braungelbe Färbung und dann Niederschlag.
Schwefelsäure: Roth
Eisenchlorid: Dunkelbraune, im auffallenden Lichte schwarze Färbung. Gerbsäure.
Bleizucker: Blauen Niederschlag.
Baryt: Schwarzgrauen Niederschlag.

(Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Normalflamme. Bei der Controle der Leuchtkraft wird die Normalflamme bekanntlich in England mit einer Spermacitkerze, in Frankreich mit der von Dumas und Regnault empfohlenen Carcellampe, in Deutschland unter Anderen mit der vom Verein der Gasfachmänner aufgestellten Paraffinkerze und mit der als sogen. Münchener Kerze bekannten Stearinkerze hergestellt. Trotz der vielen Versuche über diese Flammen giebt es doch eigentlich kein in der Praxis anerkanntes Zahlenverhältniss zum Vergleiche der Leuchtkraft derselben unter einander, und wir sind nicht in der Lage, auf Grund eines allgemein anerkannten Verhältnisses unsere deutsche Leuchtkraft in englischen Normalkerzen oder in Pariser Carcellampen auszudrücken. Die Redaction des Journales für Gasbeleuchtung bringt nun ein solches Verhältniss in Vorschlag, welches aus einer Anzahl in der Gasanstalt zu München auf das Sorgfältigste ausgeführter Versuche hervorgegangen ist.

Die Flamme der Pariser Carcellampe verbrennt in der Stunde normal 42 Grm. gereinigtes Rüböl; die Maassverhältnisse der Lampe sind genau vorgeschrieben. Die Flamme der London Standard spermaceti candle soll 120 Grains Spermaceti per Stunde verzehren. Das Mittel aus einer grossen Reihe von Versuchen ergab für einen mittleren stündlichen Consum von 120,7 Grains eine Durchschnittsflammenhöhe von 45,25 Mmtr., oder für 120 Grains rund 45 Mmtr.

Die Flamme der vom Verein der Gas- und Wasserfachmänner Deutschlands als Photometerkerze gewählten Paraffinkerze soll eine normale Höhe von 50 Mmtr. haben. Der Durchmesser der Kerze beträgt 20 Mmtr., das Gewicht von 6 Kerzen 500 Grm. Der Docht ist aus 24 baumwollenen Fäden geflochten und wiegt in trockenem Zustande 0,668 Grm. pro Meter Länge.

Die Flamme der Münchener Stearinkerze verzehrt normal 10,2 bis 10,6 Grm. Stearin pro Std. Die Kerze soll aus einem Stearin von 76 bis 76,6 p. c. Kohlenstoff angefertigt sein. Als normale Höhe ergab sich im Durchschnitte für 10,4 Grm. Materialconsum pro Stunde 52 Mmtr.

Folgendes ist nun das Verhältniss, welches sich bei den erwähnten Versuchen für die verschiedenen Flammen ergeben hat:

Pariser Lampe	Englische Spermacetikerze	Vereinskerze	Münchener Kerze
1,000	7,435	7,607	6,743
0,134	1,000	1,023	0,907
0,132	0,977	1,000	0,887
0,148	1,102	1,128	1,000

d. h. man erhält eine gleiche Leuchtkraft für diejenige Anzahl Flammen, welche durch die in gleicher Linie neben einander stehenden Zahlen ausgedrückt ist, z. B. 1 Pariser Normalflamme ist so hell als 7,435 englische Spermacitkerzenflammen etc. (D. Ind.-Ztg. 1877. 187.)

Grossbritanniens Montanproduction im Jahre 1875 und Vergleichung derselben gegen die des Vorjahres, nach Hunt.

Producte	Production in 1875		Production in 1874	
	Tons	Werth in Mk.	Tons	Werth in Mk.
A. Bergwerksproducte.				
Kohlen	131,867,105	923,269,720	125,043,257	916,983,880
Eisenerze	15,821,060	119,508,200	14,844,936	146,363,380
Kupfererze	71,528	6,668,280	78,521	6,728,280
Zinnerze	13,995	14,712,120	14,039	15,766,200
Bleierze	77,746	24,042,960	76,201	20,482,140
Zinkerze	23,978	1,502,200	16,829	963,900
Schwefelkies	48,035	702,720	56,208	764,520
Arsenikerze	5,061	623,480	6,268	548,760
Manganerze	3,205	318,120	5,778	584,020
Ocker und Umbra	5,315	143,700	7,122	189,560
Wolframerze	46	7,640	82	10,900
Wismutherze	—	—	—	760
Silbererze	—	—	2,5	400
Flussspath	359	3,760	634,5	6,340
Porcellan und feuerfeste Thone	3,008,444	15,079,140	2,436,912	15,602,180
Salz	2,316,644	23,166,440	2,306,567	23,064,660
Schwerspath	15,549	281,780	14,374	246,020
Koprolithen, Phosphorite	250,122	12,560,000	149,654	7,765,800
Gyps	—	—	66,124	661,280
Bituminöser Schiefer	442,326	4,000,000	—	—
Graphit	20	?	—	—
Andere Mineralien	—	70,000	—	60,000
Gesammtwerth d. Bergw.-Producte	—	1,146,660,260	—	1,156,793,940
B. Hüttenproducte.				
Roheisen	6,375,462	312,915,480	5,991,408	329,527,440
Kupfer	4,322	7,779,680	4,981	8,957,820
Zinn	9,614	17,325,320	9,942	20,154,240
Blei	57,435	25,807,460	53,777	25,969,260
Zink	6,713	3,255,800	4,470	2,135,460
Silber	Unz. 487,358	2,314,940	Unz. 509,277	2,546,380
Gold	„ 579	42,100	„ 385	30,800
Kupfer- u. Silberniederschläge	Tons 54	64,140	Tons —	—
Andere Metalle	„ —	30,000	„ —	60,000
Gesammtwerth der Hüttenproducte	—	369,534,920	—	390,781,400

Bemerkung. Ueber die Production in 1873 und 1874 vergl. 1875. 559; 1876. 169. — Der Werth ist hier in Mark, das Pfd. Sterl. zu 20 M. gerechnet, angegeben.

Die Angaben der Hüttenproducte beziehen sich nur auf die aus in Grossbritannien geförderten Erzen erzeugten Metalle. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 36. 154.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Hierbei eine literarische Beilage von Karl J. Trübner in Strassburg.

№ 24. Chemisches Central-Blatt. 13. Juni 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Leop. Loewenherz, Zusätze zu den auf S. 338 citirten Mittheilungen über *thermometrische Versuche.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 647.)

A. F. Weinhold, Ueber die *praktische Verwendung des elektrischen Lichtes.* Unter Anwendung der v. Hefner-Alteneck'schen Inductoren, welche die Firma Siemens u. Halske in Berlin in drei verschiedenen Grössen liefert, erhält man bei einem Aufwande von ca. 6, 3 und $1^1/_2$ Pferdekraft ein Kohlenlicht von ca. 14000, 4000 u. 1200 Kerzen Helligkeit. Diese Zahlen zeigen, dass die Herstellung des Lichtes auf elektrischem Wege um so weniger vortheilhaft ist, je geringer die erzeugte Lichtmenge ist; kleinere Inductionsmaschinen als die zu 1200 Kerzen Helligkeit sind überhaupt nicht mehr zweckmässig. Nun ist aber eine Helligkeit von 1200 Kerzen bereits eine so grosse, dass sich in unmittelbarer Nähe der Lichtquelle nicht mehr gut arbeiten lässt, und da andererseits die Stärke der Erleuchtung abnimmt, wie das Quadrat der Entfernung von der Lichtquelle zunimmt, so ist in $17^1/_2$ Mtr. Entfernung von einer solchen Lichtquelle die Helligkeit nicht grösser als in $^1/_3$ Mtr. Entfernung von einer einzelnen Kerze; in 10 Mtr. Entfernung von der Kohlenlampe ist die Helligkeit so gross, wie in 1 Mtr. Entfernung von einem Gasschlitzbrenner mit 12 Kerzen Helligkeit. Eine grössere Fläche, z. B. eine Anzahl von Arbeitstischen, mittels elektrischen Lichtes gut, d. h. so zu beleuchten, dass überall genug u. nirgends zu viel Licht ist, ist nur möglich in einem Raume von beträchtlicher Höhe, in welchem man die Kohlenlampe so aufstellen kann, dass sie von den einzelnen Punkten nahezu gleich weit entfernt ist. Eine weitere Schwierigkeit bieten die tiefschwarzen Schlagschatten. Günstiger gestaltet sich die Sache für langgestreckte Localitäten, wie Stollen, Tunnel u. dergl., wo sich das Licht durch Reflectoren und Fresnel'sche Linsen nahezu parallel richten lässt. Trotzdem ist es fraglich, ob zur Strassenbeleuchtung elektrisches Licht in ausgedehntem Maasse Anwendung finden kann, wegen der Schwierigkeit, den elektrischen Strom an alle erforderlichen Punkte hinzuleiten. Hiernach ist die Anwendung des elektrischen Lichtes eine ziemlich beschränkte; doch kann sie andererseits für die Fälle, für welche sich das elektrische Licht eignet, nicht warm genug empfohlen werden. Gramme hat das unbestreitbare Verdienst, durch seine magnetoelektrischen Inductionsmaschinen und durch lebhafte Agitation das Interesse für die elektrische Beleuchtung erzeugt zu haben. Indess werden seine Maschinen durch die oben genannten übertroffen. Die besten Kohlenstäbchen sind die nach Carré's Vorschrift (S. 257) hergestellten, welche von Breguet in Paris zu beziehen sind. (D. Ind.-Ztg. 1877. 165.)

2. Allgemeine Chemie.

F. W. Clarke, Notiz über *Molecularvolumen.* (Sill. Amer. J. [3] **13.** 292.)

D. Gernez, Ueber den *Zustand der Salze in Lösungen.* Untersuchungen über diesen Gegenstand sind nach verschiedenen Methoden ausgeführt worden: Tscherbatschew hat

geglaubt, die Frage für das schwefels. Natrium dadurch lösen zu können, dass er die übersättigten Lösungen desselben studirte (1874. 384). Er fand: 1. dass die gesättigten Lösungen dieses Salzes, bei 25—30° bereitet, beim Abkühlen nicht übersättigt bleiben; 2. dass dieselben Lösungen beim Abdampfen in trockner Luft das gewöhnliche Salz mit 10 Aeq. Wasser abscheiden; 3. dass man dieselben Krystalle erhält, wenn man die nicht gesättigten Lösungen mit überschüssigem wasserfreien Salze zusammenbringt; 4. dass dagegen dieselben Lösungen, auf eine Temperatur über 35° gebracht, übersättigt bleiben und sowohl beim Abdampfen als auch in Berührung mit wasserfreiem Salze Krystalle mit 7 Aeq. Wasser geben. Der genannte Chemiker schloss hieraus, dass die unterhalb 33° dargestellten Lösungen das Hydrat mit 10HO und die auf höhere Temperatur gebrachten das Hydrat mit 7HO enthalten. Verf. hat schon früher mitgetheilt, dass das letztere Resultat richtig ist; wenn es das erstere auch wäre, so könnte man in der That daraus schliessen, dass durch Einwirkung von Wärme in den Lösungen des schwefelsauren Natriums eine molecuiare Modification von bestimmter Dauer eintrete, analog der Modification, welche gewisse feste Körper ebenfalls durch die Wärme erleiden; es wäre ferner anzunehmen, dass sich diese Eigenthümlichkeit auch bei den Lösungen anderer Salze, welche mit verschiedenem Wassergehalte krystallisiren, wiederfindet, z. B. beim kohlens., chroms., essigs., unterschwefligs. Natrium, dem salpeters. Calcium, dem schwefels. Magnesium etc. Die günstige Aufnahme, die diese Untersuchungen Tscherbatschew's gefunden haben und die Consequenzen, die man daraus abzuleiten veranlasst ist, haben den Vf. bewogen, die Versuche zu wiederholen und auch auf die letztgenannten Salze auszudehnen. Er ist hierbei zu folgenden Resultaten gekommen. Die gesättigten Lösungen des schwefelsauren Natriums, zwischen 25 und 30° oder darunter bereitet und abgekühlt, geben ebensowohl übersättigte Lösungen wie die über 33° erhitzten. Man braucht diese Lösungen nur abzufiltriren und in zuvor sorgfältig gewaschene oder erhitzte Gefässe zu bringen, damit nicht an den Wänden der letzteren kleinere Krystallstückchen des gewöhnlichen Natriumsulphates hängen, welche natürlich die Krystallisation hervorrufen würden. Wird eine gesättigte Lösung dieses Salzes, welche unterhalb 33° dargestellt ist, in trockner Luft der Verdunstung überlassen, so erhält man Krystalle mit 7HO gerade so, wie die über 33° erhitzten Lösungen sie geben. Man erhält dieses Resultat sowohl durch Beseitigung aller zufällig anhaftenden Krystalle des festen Salzes als auch, nachdem man zuvor die Temperatur der gesättigten u. filtrirten Lösungen um einige Grade, jedoch nicht bis auf 33°, erhöht hat. Wenn man, wie Tsch. gethan, eine Lösung bei 11° bereitet, dieselbe in die eine Biegung eines W-Rohres bringt, in dessen andere Biegung wasserfreies Salz gebracht worden ist, das Rohr vor der Lampe zuschmilzt, dann die Lösung mit dem Salze in Berührung bringt u. auf 20° erhitzt, so erhält man ebenfalls Krystalle mit 7HO geradeso wie durch Erhitzung auf 35°. Der Versuch verläuft sehr glatt unter der Bedingung, dass man vollständig wasserfreies Salz anwendet, welches keine Krystalle mit 10HO mehr enthält. Diese Versuche zeigen, dass die unter 33° bereiteten Lösungen sich in Bezug auf das aus ihnen krystallisirende Salz nicht von denen unterscheiden, die höher erhitzt waren. Man ist daher nicht berechtigt anzunehmen, dass jene das Salz mit 10HO und diese das mit 7HO enthalten.

Zu einem gleichen Resultate führten auch die Versuche mit den übrigen oben genannten Salzen. Diese verlieren die Eigenschaft, aus ihren übersättigten Lösungen die wasserreichsten Krystalle abzuscheiden, wenn man sie auf eine gewisse Temperatur bringt, und zwar das chromsaure Natrium bei 23°, das kohlens. Natrium bei 36,7—37°, das salpeters. Calcium bei 41,5—42,3°, das unterschwefligs. Natrium bei 48,9—50,3°, das essigs. Natrium bei 57,3—58,7°, das schwefels. Magnesium bei 64—66° und der Alaun bei 96,5—98°. Wenn das von Tsch. ausgesprochene Gesetz allgemein wäre, so müssten die Lösungen dieser Salze, je nachdem sie bei einer höheren oder einer niederen Temperatur, als die hier angegebenen sind, bereitet waren, zwei verschiedene Arten von Salzen enthalten: Die bei niederer Temperatur dargestellten könnten nicht übersättigt sein u. beim Abkühlen, Verdunsten oder in Berührung mit wasserfreiem Salze nur Krystalle des höchst gewässerten Salzes ausscheiden; während die anderen Lösungen Krystalle mit einem geringeren Wassergehalte geben müssten. Nun aber haben des Vfs. Versuche nichts Derartiges gezeigt: Er erhielt übersättigte Lösungen mit Salzen, die in der Kälte gelöst waren, und diese unterschieden sich nicht von denen, welche über die genannten Deshydratationstemperaturen erhitzt waren; denn sie gaben wie die letzteren durch Abdampfen oder in Berührung mit wasserfreiem Salze immer wasserärmere Krystalle, und zwar das chroms. Natrium $NaOCrO_3 4HO$ statt $NaOCrO_3 10HO$, das salpeters. Calcium $CaONO_5 3HO$ statt $CaONO_5 4HO$, das essigs. Natrium $C_4H_3NaO_4 3HO$ statt $C_4H_3NaO_4 6HO$ etc. Hiernach ist die Annahme, dass durch Erhitzen der Lösungen auf bestimmte Temperaturen eine allotropische Modification der Salze eintritt, nicht begründet. (C. r. **84**. 771.)

4. Organische Chemie.

J. H. van't Hoff, Die *Grenzebene*, ein Beitrag *zur Kenntniss der Esterbildung*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 669.)

E. Erlenmeyer, Ueber die *Constitution des Radicales* C_2H_5. (Ber. Chem. Ges. **10.** 628.)

H. Lagermarck und **A. Eltekoff,** Ueber die *Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen.* Berthelot erhielt im Jahre 1862 durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen einen ungesättigten Alkohol von der Formel C_2H_4O, den er Vinylalkohol nannte. Die Existenz und Bildung eines solchen ist seitdem mehrmals in Zweifel gezogen worden, ohne dass wirkliche Beweise dafür gegeben wurden. Die Vff. haben die Versuche wieder aufgenommen, indem sie Acetylengas von Schwefelsäure von 1,35 spec. Gew. absorbiren liessen. Nach mehrtägiger Einwirkung wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich ein deutlicher Aldehydgeruch zeigte. Die wässerige Lösung wurde durch ein feuchtes Filter gelassen und der Destillation unterworfen. Dabei ging mit den Wasserdämpfen eine Substanz über, die leichter als Wasser, in demselben ziemlich leicht löslich war und einen stechenden Geruch hatte. Dieses Product war ohne Zweifel die von Berthelot als Vinylalkohol angenommene Substanz. Weitere Versuche, welche zur Erforschung der chemischen Natur desselben angestellt wurden, ergaben, dass der Körper nicht Vinylalkohol, sondern *Crotonaldehyd* ist. Die Vff. haben ausserdem noch die *Einwirkung der Schwefelsäure auf Allylen* (wobei, wie schon Schrohe gezeigt hat, Aceton entsteht) u. auf *Valerylen* studirt. In letzterem Falle erhielten sie ein Product mit den Eigenschaften eines Alkohols, doch war die erhaltene Menge zur Ausführung weiterer Versuche zu gering. (Ber. Chem. Ges. **10.** 637.)

A. Villiers, Ueber eine *neue Reihe saurer Salze der Essigsäure.* Vf. hat mehrere Salze des Natriums dargestellt, welche zu den bereits bekannten sauren Salzen der Essigsäure in Beziehung stehen und welche als eine Verbindung des neutralen Salzes mit Essigsäure und Wasser in bestimmten Verhältnissen anzusehen sind. (C. r. **84.** 774.)

E. Erlenmeyer, Notizen: 1. Das *Wasser als Oxydations- und Reductionsmittel* mit besonderer Rücksicht auf die Reihe der Hydroxyfettsäuren. (Ber. Chem. Ges. **10.** 634.) — 2. *Oxydation der Hydroxyfettsäuren.* (Ibid. 635.) — 3. *Halogensubstitutionsproducte der Fettsäuren.* (Ibid. 636.) — 4. Ueber die *Oxydation der Fettsäuren.* (Ibid. 637.)

E. Bourgoin, *Umwandlung der gewöhnlichen Brenzweinsäure in bromwasserstoffsaures Tribromäthylen.* Die zu vorliegenden Versuchen benutzte Brenzweinsäure war durch trockne Destillation von Weinsäure nach dem von Béchamp modificirten Verfahren von Arppe erhalten worden. Statt der Reinigung durch Thierkohle oder Alkohol hat Vf. indess folgende Methode für besser gefunden. Das Destillat wurde mit seinem doppelten Volum Wasser verdünnt, filtrirt und im Wasserbade concentrirt, worauf man sogleich eine schöne Krystallisation reiner Säure erhielt. Die mehr oder weniger dunkelgefärbte Mutterlauge wurde durch kohlensaures Natrium gesättigt, die neutrale Lösung filtrirt, concentrirt und mit Alkohol versetzt, wodurch man eine Abscheidung von brenzweins. Natrium erhielt. Aus diesem lässt sich die Säure rein abscheiden. 6,05 Grm. der Brenzweinsäure wurden nun mit 10 C.-C. Brom und 50 C.-C. Wasser versetzt und auf 130—132° erhitzt; nach 36 Stdn. war das Brom verschwunden; bei 152° braucht man nur 15 Stunden lang zu erhitzen, doch ist es zur Erhaltung einer reinen Reaction besser, eine nicht so hohe Temperatur anzuwenden. Beim Oeffnen der Röhren entwickelte sich reichlich Kohlensäure. Am Boden der Röhren findet man eine dickere Flüssigkeit, auf welcher eine wässrige Schicht schwimmt; diese entwickelt beim Erwärmen Bromwasserstoffsäure und hinterlässt beim Abdampfen fast keinen Rückstand. Jene dickere Flüssigkeit ist daher das einzige Product, welches bei dieser Reaction entsteht. Dieselbe besitzt einen ätherischen campherartigen Geruch; mit verdünnter Kalilösung gewaschen wird sie farblos und durchsichtig; ihre Dämpfe reizen stark zu Thränen und erzeugen eine höchst schmerzhafte Empfindung; ihr Geschmack ist sehr süss; Dichte 2,93 bei 0°; langsam erhitzt färbt sie sich und destillirt bei 200° unter theilweiser Zersetzung. Die Analyse ergab die Formel $C_4H_2Br_4$. Durch Abkühlung in einer Kältemischung erstarrt sie bei etwa —17° und unterscheidet sich dadurch von dem Acetylenperbromid, welches selbst bei —20° noch vollkommen flüssig bleibt. Diesem Verhalten zufolge kann man die Verbindung als das Bromhydrat des Tribromäthylens betrachten, einen Körper, der dem Vf. identisch mit dem Dibromäthylendibromid zu sein scheint. Das Tribromäthylenbromhydrat wird in der Kälte von rauchender Salpetersäure angegriffen und giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Bromsilber. Mit alkoholischem Kali giebt es sofort Bromkalium; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Kohlenwasserstoff ab, welcher das Brom absorbirt und damit schön krystallisirtes Tribromäthylenbromid giebt. Theoretisch müsste Brom, wenn es auf Pyroweinsäure wirkt, Allylentetrabromid oder ein Isomeres davon geben:

$$C_{10}H_8O_8 + 4Br_2 = 2C_2O_4 + 4HBr + C_6H_4Br_4.$$

Ohne zu erörtern, auf welche Weise nicht dieses Product entsteht, beschränkt sich Vf. auf die Bemerkung, dass die gewöhnliche Brenzweinsäure und die normale Säure von Reboul zwar parallele Reihen von Derivaten geben, deren Isomerie bis in diejenigen Derivate fortbesteht, welche nur noch 4 Aeq. Kohlenstoff enthalten; und ferner, dass drei Körper von der Formel $C_4H_2Br_4$ existiren: 1. das Acetylenperbromid, welches durch directe Verbindung von Acetylen mit Brom entsteht und in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz flüssig

bleibt; 2. das Tribromäthylenbromhydrat, welches bei —17° erstarrt; 3. das Tetrabromäthylenhydrür, ein krystallinischer Körper, welcher bei 54,5° schmilzt und der Bernsteinsäure sowie der normalen Brenzweinsäure von Reboul entspricht. Endlich geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Brom ein sehr geeignetes Reagens ist, um die Isomerie der Brenzweinsäuren zu demonstriren und dass es jedenfalls auch dazu dienen wird folgende von Cahours gestellte Frage (Ann. Chim. Phys. [3] **67**. 155.) zu erörtern: „Ich glaube, es würde von grossem Interesse sein, das Brom auf die künstliche Brenzweinsäure einwirken zu lassen, welche aus den 4 verschiedenen pyrogenen Derivaten der Citronensäure erhalten wird, und zu untersuchen, ob sich unter diesen Umständen ein einheitliches Product bildet oder ob man wieder die drei verschiedenen Modificationen erhält, indem jede dieser Brenzweinsäuren den Stempel ihres Ursprungs gewahrt hätte." (C. r. **84**. 776.)

V. v. Richter, Untersuchungen über *Ketonsäuren*. 1. Mitth. Vf. beschreibt Versuche zur Darstellung einer Methylketonsäure und einer Aethylenoxydcarbonsäure, welche indess keinen Erfolg hatten, und macht zuletzt Angaben über die Einwirkung von *Phosphorchlorid auf Brenztraubensäure*, wobei nach Klimenko (1870. 420) Dichlorpropionsäureäther entsteht, was auch Böttinger bestätigt hat (1873. 579). Vf. erhielt jedoch abweichende Resultate. (Ber. Chem. Ges. **10**. 679.)

J. H. van't Hoff, *Chlorbromkohlenstoff aus Trichloressigsäure*. Trichloressigsaures Kali wird mit Brom nach der Gleichung $CCl_3.CO_2K + Br_2 = CCl_3Br + CO_2 + KBr$ zersetzt. Die Zersetzung vollzieht sich in 6 Stunden bei 110—120° in verschlossenen Röhren. (Ber. Chem. Ges. **10**. 678.)

G. Niederist, Ueber die *Einwirkung von Wasser auf die Haloidverbindungen der Alkoholradicale*. (Ann. Chem. **186**. 388; C.-Bl. 1877. 275.)

J. Wislicenus, Ueber *Acetessigestersynthesen*. (Ann. Chem. **186**. 161.)

M. Conrad, Ueber *Acetessigsäure-Isamylester*. (Ann. Chem. **186**. 228.)

M. Conrad, Ueber *halogensubstituirte Acetessigester*. (Ann. Chem. **186**. 232.)

O. N. Witt, Das *Chrysoïdin* und seine Umsetzungen. Mit Bezug auf Hofmann's letzten Artikel über das Chrysoïdin (S. 310). Die Chrysoïdine entstehen durch Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf Metamidoderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe. Das erste Glied der Chrysoïdinreihe, das *Phenylphenylenchrysoidin*, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(NH_2)_2$, ist Diamidoazobenzol. Vf. geht auf die Structur der Verbindung ein.

Die Darstellung des Chrysoïdins geschieht durch Vermischen einer einproc. Lösung eines Diazobenzolsalzes mit zehnproc. Phenylendiaminlösung, wobei ein blutrother Niederschlag entsteht. Durch Auflösen des so entstandenen Chrysoïdinsalzes in kochendem Wasser, Fällen der auf 50° erkalteten, etwa zehnproc. Lösung mit Ammoniak, Krystallisation aus dreissigproc. Alkohol und endlich aus siedendem Wasser erhält man die reine Base in feinen, schön gelben Nadeln vom Schmelzp. 117.5°. Dieselben sind sehr wenig löslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Anilin. Das Chrysoïdin ist eine ziemlich starke Base, die indess nur mit einem Molekül Säure beständige Salze bildet. Diese lösen sich unzersetzt mit prachtvoll gelber Farbe in heissem Wasser, auf Zusatz eines grossen Säureüberschusses entstehen die schön carminroth gefärbten, zweifach sauren Salze, die indessen in festem Zustande nicht erhalten werden können. Die einfach sauren Salze krystallisiren aus ihren heissen Lösungen in zwei verschiedenen Krystallformen, die oft nebeneinander gefunden werden. Durch langsames Erkalten entstehen derbe, stark glänzende, anthracitschwarze Oktaëder, die sich oft treppenförmig gruppiren. Bei raschem Erkalten, bei Gegenwart von viel Säure und bei Anwendung gewisser Lösungsmittel entstehen lange, blutrothe, glänzende Prismen, die sich meist fächer- oder handförmig gruppiren. Je rascher sie sich bilden, desto dünner werden sie und bei sehr schnellem Erkalten gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer hochrothen, aus den eng verschlungenen mikroskopisch feinen Nadeln gebildeten Gallerte. In diesen Eigenschaften sind sich das Chlorhydrat, Nitrat, Sulphat und Oxalat täuschend ähnlich. Das Acetat ist ein unkrystallisirbarer, grün schillernder, schwarzer, in kaltem Wasser in jedem Verhältniss löslicher Syrup. Das Chlorhydrat bildet mit Metallchloriden Doppelsalze, die meist gut krystallisiren. Das Zinkdoppelsalz fällt als krystallinischer, braunrother Niederschlag beim Zusatz einer Lösung von Zinkchlorid zu einer warmen Chrysoïdinchlorhydratlösung. Dasselbe ist in kaltem, reinen Wasser ziemlich löslich, unlöslich in einer Lösung von Zinkchlorid. Von Derivaten des Chrysoïdins wurden dargestellt: Dimethyl-, Dibenzyl-, Tetramethyl- und Diacetylchrysoïdin. Durch schwache Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Essigsäure, scheinen Hydrazokörper zu entstehen Die energische Einwirkung von Zinn und Salzsäure aber führt zur endgültigen Spaltung der Azokörper unter Entstehung von Anilin und einer anderen Base, die wegen ihrer grossen Oxydirbarkeit nicht isolirt werden konnte, durch Vergleichung aber als *Triamidobenzol* erkannt wurde. Bei der trocknen Destillation des Chrysoïdins sowie verschiedener Derivate desselben entsteht ebenfalls Anilin und *Chrysoïdinindulin* (s. u.). Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150 bis 160° tritt unter Wasseraufnahme eine vollständige Spaltung des Chrysoïdinmoleküls ein; es entsteht Phenol und ein braunrother Körper, wahrscheinlich identisch mit dem durch

Oxydation von Triamidobenzol entstehenden. Ausserdem wird Stickstoff frei. Ferner erzeugt das Chrysoïdin in Berührung mit aromatischen Amiden, wie alle Amidoazokörper, neue Farbstoffe aus der zahlreichen Gruppe der Induline (so nennt Vf. nach Caro's Vorgange alle durch Einwirkung aromatischer Amine auf salzs. Amidoazokörper entstehenden meist blauen oder violetten Farbstoffe) und wird so zur Muttersubstanz einer neuen Reihe von Farbstoffen. Dargestellt ist bis jetzt das Einwirkungsproduct des Anilins, ein schmutzig violetter Körper, allem Anschein nach identisch mit dem aus den Rückständen der trocknen Destillation des salzs. Salzes darstellbaren Farbstoff. Mit salpetriger Säure scheint das Chrysoïdin unter Umständen eine Diazoverbindung bilden zu können, die indess sehr zersetzlich ist. Wird Chrysoïdin mit conc. Schwefelsäure behandelt, so entsteht *Chrysoïdinsulphonsäure*, $C_6H_4(SO_3H)N{=}N.C_6H_4)NH_2)_2$, welche ein rothes metallglänzendes, dem rothen Phosphor ähnliches Pulver ist, mit Metallen Salze giebt, indess auch basische Eigenschaften besitzt und in heisser verdünnter Salzsäure ziemlich löslich ist. Es wurden das Natrium-, Barium-, Kupfer- und Eisenoxydsalz derselben dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 654.)

O. Reinke, Ueber eine *Tribromsulphobenzolsäure:* deren Salze; Nitrotribromsulphobenzolsäure und Salze; Amidotribromsulphobenzolsäure und Salze; Tetrabromsulphobenzolsäure und Salze; Amidodibromsulphobenzolsäure und Salze. (Ann. Chem. **186**. 271; vgl. Limpricht 1876. 452.)

P. Knuth, Ueber eine *Tribromsulphobenzolsäure*: deren Salze; Nitrotribromsulphobenzolsäure und Salze; Amidotribromsulphobenzolsäure und Salze; Tetrabromsulphobenzolsäure und Salze; Amidodibromsulphobenzolsäure und Salze. (Ann. Chem. **186**. 290.)

R. Nietzki, Ueber *amidirte Azoverbindungen der Toluylreihe.* Dem Amidoazobenzol entsprechende Toluylderivate waren bisher noch nicht beschrieben, und Versuche nach dieser Richtung haben immer nur zu dem isomeren Diazoamidotoluol geführt. Indem Vf. von dem Orthotoluidin (nicht von dem Paratoluidin) ausging und dasselbe mit salpetriger Säure behandelte, gewann er aus dem Reactionsproducte einen Körper von der Zusammensetzung des *Amidoazotoluols*, $C_{15}H_{15}N_3$. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen goldglänzenden Blättchen, aus unverdünntem in Form grösserer tafelförmiger dunkelgelber Krystalle mit prachtvoll blauem Flächenschimmer. Schmelzp. 100°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. In seinem sonstigen Verhalten zeigt das Amidoazotoluol grosse Aehnlichkeit mit dem Amidoazobenzol. Da nach Kekulé's Untersuchungen Amidoazobenzol durch blosse Berührung des isomeren Diazoamidobenzols mit Anilinsalzen entsteht, so liegt der Gedanke nahe, das Diazoamidotoluol in gleicher Weise zu behandeln. Solches wurde nach dem Verfahren von Meyer und Ambühl durch Einwirkung von Paratoluidin auf Amylnitrit in ätherischer Lösung dargestellt. In der That gab es, wenn man es mit einem Orthotoluidin- oder einem Anilinsalz in Berührung brachte, Körper, die vollkommen den Charakter der Amidoazoverbindungen besitzen. Offenbar wird hier Paratoluidin eliminirt und ein Orthotoluidin- oder Anilinrest tritt in die Verbindung ein. Die in beiden Fällen erhaltenen Producte können als *Orthoamidoparaazotoluol*, $C_7H_7p{-}N{=}N{-}C_7H_7(NH_2)O$, und *Amidobenzolparaazotoluol*, $C_7H_7p{-}N{=}N{-}C_6H_4(NH_2)$, betrachtet werden. Die erste der beiden Verbindungen ist der oben beschriebenen reinen Orthobase sehr ähnlich. Die tafelförmigen Krystalle zeigen jedoch weniger von dem schönen Dichroismus der letzteren. Schmelzp. 127—128°. Die zweite Verbindung, welche durch Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf Paradiazoamidotoluol erhalten war, krystallisirt in schönen zolllangen dunkelgelben Nadeln mit prachtvoll blauem Schimmer und schmilzt bei 147°. Alle drei Basen bilden charakteristische Salze und Chloroplatinate. — Schliesslich macht Vf. noch Mittheilungen über das Verhalten des Metatoluidins unter ähnlichen Bedingungen, sowie über die Beziehungen dieser Untersuchungen zur Constitutionsfrage des Rosanilins. (Ber. Chem. Ges. **10**. 662.)

H. Schwanert, Ueber *Dinitrosulphotoluolsäuren.* (Ann. Chem. **186**. 342; C.-Bl. 1877. 147.)

C. Liebermann, Zur *Constitution des Oxythymochinons.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 611.)

F. Herrmann, Eine *neue Entstehungsweise der Salicylsäure.* Diese Säure wurde in beträchtlicher Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters aus einer Portion des Einwirkungsproductes von Natrium auf Bernsteinsäureester erhalten. (Ber. Chem. Ges. **10**. 646.)

A. Michaelis, Ueber *Diphenylphosphorchlorür und Derivate*: Diphenylphosphorchlorür, $(C_6H_5)_2PCl$; Diphenylphosphortrichlorid, $(C_6H_5)_2PCl_3$; Diphenylphosphinsäure, $(C_6H_5)_2PO.OH$. (Ber. Chem. Ges. **10**. 627.)

Fr. Goppelsröder, *Elektrochemische Studien über die Benzolderivate.* Forts. von S. 343. VI. Elektrolyse der Salze des Methylanilins, VII. Elektrolyse der Salze des Diphenylamins, VIII. Elektrolyse der Salze des Methyldiphenylamins, IX. Elektrolyse des Phenols, X. Elektrolyse der Naphtylaminsalze. (Pol. J. **224**. 92.)

A. Michaelis, Ueber *aromatische Arsenverbindungen*: Phenylarsentetrachlorid, $C_6H_5AsCl_2$; Phenylarsenoxyd, C_6H_5AsO; Phenylarsenoxychlorid, $C_6H_5AsOCl_2$; Phenylarsenbromür, $C_6H_5AsBr_2$; Diäthylphenylarsin, $C_6H_5As(C_2H_5)_2$; Monophenylarsinsäureanhydrid, $C_6H_5AsO_2$ (Nitrobenzol der Arsenreihe). (Ber. Chem. Ges. **10**. 622.)

H. Plath, Zur Kenntniss der *Krappfarbstoffe*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 614.)

L. Liebermann und **F. Giesel**, Ueber die *Reductionsproducte des Chinizarins*. Chinizarin, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_4<^{OH}_{OH}$, wurde nach der Methode von Baeyer und Caro durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Parachlorphenol (Siedep. 218°) und Schwefelsäure dargestellt. Hierbei erhält man bei zu starkem Erhitzen auch Purpurin. Beide lassen sich durch Alkohol, besser durch kalte Sodalösung leicht trennen. Das Chinizarin wurde dann durch HJ und P reducirt, wobei sich je nach den Umständen verschiedene Producte bilden. Schwache HJ u. wenig P gab Chinizarinhydrür, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH)\\ |\\ C(OH)\end{smallmatrix}>C_6H_2(OH)_2$. (Dasselbe lässt sich auch durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Chinizarin erhalten.) Bei etwas längerer Dauer der Reaction erhält man zuweilen eine dem Anthranol vergleichbare Reductionsstufe $C_6H_4<^{CH(OH)}_{CH_2}>C_6H_2(OH)_2$, welche die Vff. *Chinizarol* nennen. Kocht man länger mit HJ von 1,8 spec. Gew. und überflüssigem Phosphor, so entsteht eine Verbindung $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>C_6H_2(OH)_2$, welche die Vff. *Anthracenhydrürhydrochinon* nennen. Von diesem wurde das Kaliumsalz, $C_{14}H_{10}(OK)OH$, das Bleisalz, $C_{14}H_{10}O_2(Pb)$, eine Acetylverbindung, $C_{14}H_{10}(OC_2H_3O)OH$, und eine Aethylaminverbindung, $C_{14}H_{10}(NHC_2H_5)OH$, dargestellt. Durch Kochen seiner eisessigs. Lösung mit Braunstein und etwas Schwefelsäure wird das Anthracenhydrürhydrochinon leicht zu $C_{14}H_8O_2$ oxydirt. Die Natur dieses mit den Monooxyanthrachinonen gleich zusammengesetzten Körpers haben die Vff. bisher noch nicht erforscht. (Ber. Chem. Ges. **10.** 606.)

M. v. Nencki, Ueber das *Verhalten der Gelatine, des Eiweisses, des Leucins, Tyrosins und Glykokolls bei der Fäulniss mit Pankreas*. 1. *Zersetzung der Gelatine*. Dieselbe liefert bei viertägiger Digestion mit feingehacktem Pankreas bei 40° auf 100 Thle. Gelatine 9,48 Ammoniak, 24,2 flüchtige Fettsäuren, 12,2 Glykokoll, 19,4 Peptone, 6,45 Kohlensäure gleich 71,73 p. c. in Lösung gebliebene Stoffe. Der Process verläuft mit starker Gasentwickelung und reichlicher Bildung von verschiedenen Organismen, gehört also in die Reihe der Fäulnissvorgänge. Die Ammoniaksalze enthalten einen Antheil an substituirtem Ammoniak und zwar Aethyl- oder Propylamin. Die flüchtigen fetten Säuren bestehen aus Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure und zwar überwiegt die erstere um so mehr, je länger die Fäulniss dauert. Die Peptone stehen den Pankreaspeptonen des Eiweisses bezüglich der Zusammensetzung nahe. Leucin wurde bei dieser lange fortgesetzten Digestion nicht erhalten; ebensowenig Tyrosin und Indol, also überhaupt kein Körper aus der aromatischen Reihe. Indessen konnten in 2 Versuchen kleine Mengen einer Base von der Zusammensetzung $C_5H_{11}N$ isolirt werden, welche wahrscheinlich in diese Reihe gehört. Bezüglich der Methode vergl. das Original.

2. *Zersetzung des Eiweisses*. Als Material diente käufliches Eieralbumin. Nach achttägiger Digestion lieferten 100 Thle. desselben beispielsweise: 11,0 Ammoniak, 5,37 Kohlensäure, 32,65 Buttersäure, 3,55 Leucin. — Die fetten Säuren bestehen fast nur aus Buttersäure, Anfangs neben Valeriansäure. Die Menge derselben nimmt um so mehr zu, je länger die Digestion dauert, bis zu 44,06 p. c. des angewendeten Eiweiss bei vierzehntägiger Digestion. In einem Versuche wurde ein isomeres, in seinen Eigenschaften von dem gewöhnlichen abweichendes Leucin erhalten. Der Schwefel des Eiweiss tritt zum Theil als Schwefelwasserstoff, zum Theil in oxydirter Form, als Schwefelsäure auf.

3. *Verhalten des Leucins, Tyrosins, Glykokolls bei der Fäulniss mit Pankreas*. — Leucin liefert, mit Pankreassubstanz längere Zeit digerirt, reichlich Valeriansäure: bei der Digestion des Eiweiss wird somit aus dem Eiweiss zuerst Leucin gebildet, dieses zu Valeriansäure und diese wiederum zu Buttersäure oxydirt. — Die Essigsäure, die reichlich bei der Leucinverdauung gebildet wird, kann man vom Glykokoll ableiten, aus dem sie durch Reduction entstehen kann, indessen wurde bei einem directen Versuche Glykokoll durch längere Digestion mit Pankreas nicht verändert. — Vom Tyrosin liess sich vermuthen, dass es bei der Einwirkung des Pankreas Indol liefere, doch bestätigte sich diese Annahme nicht. — Die Zersetzung des Eiweiss bei der Fäulniss mit Pankreas verläuft nach Vf. in 2 Phasen: 1. Die Hydratation des Eiweiss, Uebergang in eine leichtlösliche Form und Spaltung in Amidosäure. 2. Reductions- und Oxydationsvorgänge. Die erstere betrachtet Vf. als Wirkung der Mikrococcen, die zweite, namentlich die Oxydation, als Wirkung der Bakterien. Die Coccosformen sind entsprechend den Angaben von Béchamps, Billroth und Tiegel im Pankreas des lebenden Thieres bereits präformirt und lassen sich nach dem Vf. in dem Pankreas eben getödteter Thiere mit Leichtigkeit sehen. Die Pankreas-Fäulniss beruht also zunächst nur auf der Weiterentwicklung dieser präformirten Keime. Eine kleine Quantität Drüsensubstanz übt daher dieselbe Wirkung aus, wie eine sehr grosse, 3 bis 5 Grm.; dieselbe, wie 300 bis 500 Grm. durchaus verschieden davon und viel schwächer ist die Wirkung des löslichen Pankreasferments, das niemals aus Eiweiss Indol bildet. Die

organisirten Keime kommen natürlich auch im Darmkanal zur Wirkung und zwar umsomehr, je länger der Darmkanal und je länger die Nahrung in ihm verweilt. Betreffs der genaueren Angaben über die im Verdauungsgemisch enthaltenen Organismen vgl. das Original. (Bern. 1876; Med. C.-Bl. **15.** 297.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

V. Griessmayer, Ueber die *Peptone der Würzen*: *Malzpeptone* und *Malzparapeptone*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 617.)

R. Godeffroy, *Asche von Xanthium spinosum*. (Arch. Pharm. [3] **10.** 297.)

A. Emmerling, Zur Kenntniss *pflanzenchemischer Vorgänge*. Vf. hat schon in einer früheren Arbeit versucht, durch das Studium von Vorgängen ausserhalb des Organismus Schlüsse auf die chemischen Vorgänge innerhalb der Pflanze zu ziehen. In demselben Sinne hat er jetzt Versuche angestellt, welche zum Zwecke hatten, einige Aufschlüsse über die Natur der chemischen und lösenden Wirkungen zu erlangen, welche die Pflanze durch Vermittlung ihrer Wurzeln auf unlösliche Bodenbestandtheile ausübt. Diese Versuche erstrecken sich auf die Einwirkung sehr verdünnter Säuren auf kohlens. Kalk. Oxalsäure wirkt in einer Lösung, welche im Liter $^1/_{100}$ Mol. enthält, allerdings auf Kalkspath ein, doch nur höchst unbedeutend. Weit energischer wird dagegen die Wirkung, wenn man der Lösung eine minimale Menge einer mineralischen Säure, z. B. Salpetersäure, zusetzt. Jedenfalls bildet sich hier zuerst salpetersaurer Kalk, welcher durch die Oxalsäure zersetzt wird, so dass die Salpetersäure von Neuem frei wird und neue Mengen Kalk lösen kann. Dass ein solcher Vorgang Statt findet, hat Vf. schon in seiner oben citirten Abhandlung ausgesprochen, wo er angab, dass salpeters. Alkalien durch Oxalsäure in sehr verdünnten Lösungen unter Freiwerden von Salpetersäure theilweise zersetzt werden. Bei den pflanzenphysiologisch wichtigen Folgerungen, die aus diesem Satze hervorgehen, musste eine neue Controle desselben erwünscht sein. War der Satz richtig, so musste der Zusatz einer kleinen Menge von Kaliumsalpeter zur Oxalsäurelösung dieselben Erscheinungen hervorbringen wie freie Salpetersäure; sie musste in derselben Weise die Einwirkung der Oxalsäure auf den Kalk des Doppelspaths fermentartig übertragen. Diese Erwartung ist durch directe Versuche vollständig bestätigt worden. Hierdurch zeigt sich, dass kleine Mengen gewisser Mineralsalze der Oxalsäure eine zersetzende Kraft verleihen, welche ihr im reinen Zustande fehlt. Der Gedanke liegt nahe, diesen Reactionen auch eine Rolle bei den durch die Wurzel ausgeübten Processen zuzuschreiben. Denn auch hier sind die genannten Bedingungen erfüllt, da in den thätigen Wurzelzellen die organischen Säuren des Pflanzensaftes mit den aus dem Boden aufgesaugten löslichen Salzen zusammentreffen. Dadurch werden die Pflanzensäuren in einem höheren Grade befähigt, lösend und zersetzend auf schwer lösliche Bodenbestandtheile einzuwirken. (Ber. Chem. Ges. **10.** 650.)

J. Forster, Ueber die *Verarmung des Körpers, speciell der Knochen an Kalk* bei ungenügender Kalkzufuhr. (Z. f. Biol. **12.** 464; Med. C.-Bl. **15.** 277.)

F. W. Pavy, Ueber das *Vorkommen von Zucker im normalen Harne*. Vf. hat eine grosse Anzahl von Harnen gesunder Personen auf Zucker untersucht unter principieller Ausschliessung aller der Harnproben, welche mit Fehling'scher Lösung erhitzt eine deutliche Gelbfärbung zeigten. 2—3 Lit. Harn wurden zuerst mit neutralem essigsauren Blei gefällt, das Filtrat davon mit Ammoniak und essigs. Blei versetzt, bis der Niederschlag sich nicht weiter vermehrte. Derselbe wurde auf dem Filter gesammelt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei muss, den Angaben Brücke's zu Folge, Zucker enthalten. Dasselbe gab mit alkalischer Kupferlösung erhitzt regelmässig eine gute Oxydulausscheidung, schwärzte Wismuthoxyd beim Kochen in alkalischer Lösung und zeigte alkoholische Gährung, wenn es vor Anstellung der Probe neutralisirt wurde. Vf. hält danach Zucker für einen normalen Harnbestandtheil. Die Menge desselben beträgt nach ihm ungefähr 0,565 Grn. in 1 Pinte (etwa 0,05 in 1 Lit.). Vf. ist der Ansicht, dass der Zuckergehalt des Harns eine nothwendige physikalische Folge des Zuckergehaltes des Blutes sei. (Guy's Hosp. resp. 1876. 413; Med. C.-Bl. **15.** 315.)

A. Selige, Beiträge zur *physiologischen Wirkung des Trimethylamins und der Ammoniaksalze*. (Arch. f. exp. Path. **6.** 55; Med. C.-Bl. **15.** 288.)

7. Analytische Chemie.

F. W. Clarke, Notiz über das *Aufschliessen von Mineralien*. Im J. 1868 (Jahresber. 1868. 867) hat Vf. empfohlen, gewisse Mineralien, die schwer aufschliessbar sind, mit einem Gemenge von Fluornatrium und schwefels. Kali zu schmelzen. Er hat später gefunden, dass man in gewissen Fällen an Stelle des Fluornatriums auch Kochsalz anwenden kann. Das fein gepulverte Mineral wird mit 3 Thln. Kochsalz in einen geräumigen Platintiegel gebracht und die Mischung mit 12—15 Thln. des sauren schwefelsauren Kaliums bedeckt. Die Schmelzung vollendet sich über einem gewöhnlichen Gasbrenner in 5—6 Minuten. Die

Die geschmolzene Masse lässt sich nach dem Abkühlen leicht von dem Tiegel lösen und erweist sich als vollkommen homogene Masse, die keine Spur unaufgeschlossener Mineralkörnchen mehr enthält. (Sill. Amer. J. [3] **13.** 290.)

G. Goldschmiedt und **G. Ciamician**, Ueber eine Modification der *Dampfdichte-Bestimmung*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 641.)

G. C. Wittstein, Ueber *directe quantitative Bestimmung der Soda in der Pottasche* und umgekehrt auf sogen. indirectem Wege. Um in einem Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron den Gehalt an beiden Basen mittels der sogen. indirecten Analyse zu erfahren, verwandelte man bisher die beiden Carbonate entweder in neutrale Sulphate oder Chloride. Dieser Umweg ist aber unnöthig, denn man braucht nur in dem Gemenge die Quantität der Kohlensäure zu ermitteln, um dann sofort alle zur Berechnung erforderlichen Daten in der Hand zu haben. Beträgt die Kohlensäure mehr als 31,80 p. c. (Procentgehalt des kohlens. Kalis an Kohlensäure) oder weniger als 41,47 p. c. (Procentgehalt des kohlensauren Natrons an Kohlensäure), so folgt daraus schon ohne vorherige qualitative Prüfung, dass man nicht das eine oder andere dieser beiden Carbonate, sondern ein Gemenge von ihnen vor sich hat, dessen Zusammensetzung durch nachstehende Rechnung gefunden werden kann.

Um das Gewicht des Kalis zu finden, multiplicirt man das Gewicht der beiden Basen mit 1,708763 (Quotient aus der Division des Aeq. des Natrons in jenes des kohlens. Natrons), zieht das Product von dem Gewichte der beiden Salze ab und dividirt den Rest durch —0,242663 (den beim Abziehen des Quotienten 1,708763 von 1,466100 [Quotient aus der Division des Aequivalentes des Kalis in jenes des kohlensauren Kalis] verbliebenen Rest). Um das Gewicht des Natrons zu finden, multiplicirt man das Gewicht der beiden Basen mit 1,466100, zieht von dem Producte das Gewicht der beiden Salze ab und dividirt den Rest durch —0,242663. (Pol. Journ. **224.** 85.)

J. Fels, Ueber die *Aufschliessung des Chromerzes*. Vf. hat die von verschiedenen Chemikern (Hart, Calvert, J. Blodget Britton, F. H. Storrer, Al. Mitscherlich, H. Hager, W. Dittmar, R. Kaiser und J. Clouet) vorgeschlagenen Methoden geprüft und verglichen. Es hat sich ergeben, dass die Angaben von Calvert, Britton und Dittmar für den Zweck des Fabrikchemikers die beachtenswerthesten sind. (Pol. J. **224.** 86.)

Boussingault, Ueber die *quantitative Bestimmung des in verschiedenen Roheisen-, Stahl- und Stabeisensorten enthaltenen Mangans*. Diese Arbeit bildet einen Theil der 1875. 449. 536. citirten grösseren Untersuchung des Vf's. über die Umwandlung des Eisens in Stahl. (Pol. J. **224.** 80.)

E. Riley, Ueber die *Bestimmung von Mangan im Spiegeleisen und von Mangan und Eisen in manganhaltigen Eisenerzen*. 1. *Mangan im Spiegeleisen*. Hierzu sind gegenwärtig 2 Methoden im Gebrauch. *a. Directe Methode*. Etwa 1 Grm. gepulvertes Spiegeleisen wird in Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) gelöst und ein wenig chlorsaures Kali und Salzsäure hinzugefügt, um die aus dem Kohlenstoff entstandenen Kohlenstoffverbindungen zu zerstören. Hierauf wird die auf etwa 1 Lit. verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak neutralisirt, essigsaures Natron oder Ammoniak zugefügt, erhitzt, das basische Eisenacetat etwas setzen gelassen und dann filtrirt. Dieser Niederschlag wird wieder in Salzsäure gelöst und der Process wiederholt, um das Eisen und Mangan vollständig zu trennen. Die vereinigten Filtrate werden nun auf $1^1/_2$ Lit. abgedampft, nach dem Abkühlen mit 2—4 C.-C. Brom versetzt und geschüttelt. Hierauf fügt man überschüssiges Ammoniak hinzu, erhitzt gelinde etwa 1 Stunde lang, kocht zuletzt 5 Minuten, lässt den Niederschlag absetzen und filtrirt. Das Filtrat wird eingedampft und auf Mangan geprüft. Der Niederschlag wird getrocknet und in einer Muffel oder einem Gasgebläse $^1/_2$ Stunde lang geglüht. — *b. Indirecte Methode*. Ungefähr 1 Grm. fein gepulvertes Spiegeleisen wird in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser verdünnt und das Eisen volumetrisch bestimmt. Zu dem so gewonnenen Procentgehalt an Eisen werden 5 p. c. für Kohlenstoff und Unreinigkeiten addirt und die Differenz als Mangan betrachtet. Das Resultat ist in der Regel zu niedrig wegen der Bildung kohlenstoffhaltiger Verbindungen während der Auflösung. Dieser Fehler kann vermieden werden, wenn man als Lösungsmittel Salpetersäure anwendet, zur Trockne dampft und erhitzt. Die gemischten Oxyde von Eisen und Mangan werden dann in Salzsäure gelöst, die Lösung etwas verdünnt und durch schwefligsaures Natrium reducirt. Unter Anwendung dieses Verfahrens stimmen die Resultate gut mit denen der directen Methode. Die indirecte Methode ist deshalb für praktische Zwecke hinreichend genau und kann in 1 Stunde ausgeführt werden, während die directe 5—6 Stunden verlangt. Vf. empfiehlt den Gebrauch von essigsaurem und kohlensaurem Ammoniak an Stelle der entsprechenden Natronsalze in der directen Methode und zeigt durch Versuche mit reinem Mangansulphat etc., dass die Angabe, die Gegenwart von Ammoniaksalzen verhindere die vollständige Fällung des Mangans durch Brom und Ammoniak, ungenau ist. Wenn man dagegen Natronsalze angewendet, so ist der geglühte Niederschlag immer natronhaltig. Um den *Kohlenstoffgehalt im Spiegeleisen zu bestimmen*, wird dasselbe in neutralem Kupferchlorid gelöst und nach

vollständiger Auflösung des Eisens sowie des niedergeschlagenen Kupfers der Kohlenstoff durch Asbest filtrirt und mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt. Die Bestimmung des Kohlenstoffes auf colorimetrischem Wege ist für einen so hohen Kohlenstoffgehalt ungenau. Nach Beobachtungen des Vf's. variirt der procentische Gehalt an Kohlenstoff mit dem an Mangan. Die Methoden von Parry (1874. 303) und von Galbraith (1876. 713) hat Vf. geprüft, kann dieselben aber nicht empfehlen.

2. *Bestimmung des Mangans in manganhaltigen Erzen.* Diese Erze können mitunter geringe Mengen von Baryt, Zinkoxyd, Kali oder Natron enthalten. 1 Grm. des Erzes wird bei 100° getrocknet, in Salzsäure gelöst, die Kieselsäure durch Filtration abgeschieden und der grösste Theil der freien Säure durch Erhitzen verjagt. Dann verdünnt man die Lösung auf $^1/_2$ Lit., lässt sie 4 Stunden lang stehen und setzt einige Tropfen Schwefeleisen hinzu, um den vorhandenen Baryt zu fällen. Die Lösung wird nun auf 1 Lit. verdünnt, mit essigsaurem Ammoniak versetzt und durch Ammoniak neutralisirt; dann zum Sieden erhitzt, absetzen gelassen und filtrirt. Der Niederschlag wird wieder in Salzsäure gelöst und abermals nach Zusatz von essigsaurem Ammoniak durch Ammoniak gefällt. Das basisch essigsaure Eisen wird nach dem Absetzen filtrirt und 3 oder 4 Mal mit siedendem Wasser, welches einige Tropfen essigsaures Ammoniak enthält, gewaschen. Das Filtrat wird auf $1^1/_2$ Lit. eingedampft, nach dem Abkühlen mit 2—4 C.-C. Brom versetzt und übrigens ebenso, wie oben beschrieben, verfahren. Es ist nöthig, das geglühte Mn_3O_4 nachträglich auf Baryt, Zink, Kalk etc. zu prüfen. Anstatt Brom kann man auch Chlor zur Oxydation des Mangans anwenden, doch ohne grossen Vortheil. (Chem. N. 35. 175.)

Ueber das Avogadro'sche Gesetz,

von

A. Wurtz.

„Gleiche Volumina von unzersetzten Gasen oder Dämpfen enthalten die gleiche Zahl von Molekülen". Dies ist der Wortlaut des Gesetzes, an welches sich der Name des italienischen Chemikers Avogadro knüpft. Es ist eine Entwickelung des Gay-Lussac'schen Gesetzes über die Verbindungen der Gase unter einander u. wird heute als ein Fundamentalsatz der Chemie betrachtet. Der Raum, welcher durch 2 Vol. (oder 2 Atome) Wasserstoff erfüllt wird, wird auch von 2 At. Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, dagegen von 4 At. Phosphor, Arsen und von 1 At. Quecksilber u. Cadmium, sowie durch 1 Mol. Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff, Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Cyanwasserstoff, schweflige Säure, Kohlenoxyd, Kohlensäure, ferner durch 1 Mol. Metallchlorid und -bromid und ferner durch die Moleküle unzersetzbarer organischer Verbindungen erfüllt, vorausgesetzt, dass diese Verbindungen ohne Zersetzung flüchtig sind. Die Beziehungen, welche zwischen ihren Moleculargrössen herrschen, sind dann durch die Dampfdichten gegeben und man drückt sie sehr einfach dadurch aus, dass man sagt, die Moleküle aller flüchtigen zusammengesetzten Verbindungen nehmen 2 Vol. ein, wenn 1 Mol. Wasserstoff, H_2, 2 Vol. erfüllt. Die so bestimmten Moleculargrössen werden durch Formeln ausgedrückt, welche in der gegenwärtig von den meisten Chemikern angenommenen Notation ebenfalls 2 Vol. Dampf entsprechen.

Sainte-Claire Deville hat neuerlich einige Einwürfe gegen das Avogadro'sche Gesetz erhoben. Er hat es als eine „reine Hypothese" hingestellt, „mit welcher die Thatsachen im Widerspruche stehen". Er beginnt mit der Bemerkung, dass die Aufmerksamkeit der Chemiker „ausschliesslich" von den organischen Verbindungen erfüllt sei, welche 4 Vol. oder in der atomistischen Bezeichnung 2 Vol. Dampf entsprechen. Nun aber sind die oben genannten Verbindungen, denen man noch eine ganze Reihe hinzufügen könnte, keine organischen Körper. Allerdings stützt sich das Gesetz hauptsächlich auf die Dampfdichten organischer Substanzen; hierfür liegt aber auch ein sehr triftiger Grund vor. Diese Verbindungen bilden eben die grösste

Mehrheit der flüchtigen Stoffe. Es ist daher nicht gestattet zu behaupten, dass das Gesetz eine reine Hypothese sei, welche den Thatsachen widerspreche: es stützt sich in Wahrheit auf eine sehr beträchtliche Anzahl von Thatsachen und alle diejenigen, welche man als Widersprüche herbeigezogen hat, haben bis jetzt unter Zuhülfenahme einer sehr einfachen Erklärung sich dennoch der Regel gefügt. Denn kann es überraschen, dass unter so vielen Substanzen, welche auf directem Wege durch Vereinigung von Elementen, die nur eine schwache Verwandtschaft besitzen, entstehen, u. zwar in der Regel unter Entwickelung einer sehr geringen Menge Wärme — kann es überraschen, dass einige derselben beim Erhitzen in Folge einer umgekehrten Reaction durch Dissociation wieder theilweise Zersetzung erleiden? Eine solche Dissociation wird stets eintreten, wenn die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Substanzen in Dampf zu verwandeln, diejenige übertrifft, welche bei der Bildung der Körper frei wird. Dies ist in der That auch bei den bekannten Ausnahmen, dem Phosphorpentachlorid, dem Salmiak, dem Calomel, dem Amylenchlorhydrat u. Amylenbromhydrat etc. der Fall. Andererseits bildet, wie Vf. gezeigt hat, das Amylenbromhydrat, welches von seinem Schmelzpunkte bis 75° darüber 2 Vol. Dampf einnimmt, 4 Vol., wenn es bis zur vollständigen Dissociation erhitzt wird. Ebenso ist auch die Verbindung des Chlorales mit dem Wasser nicht hinreichend beständig, um sich ohne Dissociation in Dampf verwandeln zu lassen und zwar selbst bei niedrigen Temperaturen (Naumann 1876. 580). Es wird sich wahrscheinlich mit dem Bromalhydrat ebenso verhalten, welches sich durch Destillation in Bromalanhydrid und Wasser zersetzt (Schaeffer 1871. 402). Was das Chloralhydrat betrifft, so erinnert Deville an die Versuche von Dumas, „welcher — wie er sagt — gefunden habe, dass dieser Dampf aus 4 Vol. Chloral- und 4 Vol. Wasserdampf ohne Condensation bestehe in Uebereinstimmung mit dem Volumgesetze von Gay-Lussac". Ohne Zweifel meint Deville das Gay-Lussac'sche Gesetz, nach welchem sich zwei Gase zu gleichen Volumen ohne Condensation verbinden. Dies trifft zu für das Stickoxyd, den Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff u. Cyanwasserstoff; allein es ist für andere Fälle ungenau. Denn bekanntlich verdichten sich Kohlenoxyd, Aethylen, Propylen etc., wenn sie sich mit Chlor und Brom zu gleichen Volumen verbinden, auf die Hälfte, und ebenso verhält sich das Aethylengas gegenüber dem Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff. Hier also existiren bereits fünf Fälle, welche der Allgemeinheit des Gay-Lussac'schen Gesetzes widersprechen.

Vor Kurzem hat Troost einen neuen Angriff gegen das Avogadro'sche Gesetz ausgeführt (S. 331), indem er auf experimentellem Wege darzuthun sucht, dass der Chloralhydratdampf nicht dissociirt ist. Er brachte in diesen Dampf bei bestimmter Temperatur u. bestimmtem Drucke ein wasserhaltiges Salz, neutrales oxals. Kalium, und zwar unter Bedingungen, dass die Dissociationsspannung des vorher bestimmten wasserhaltigen Salzes geringer als die Spannung des Wasserdampfes in dem Chloralhydratdampfe war, vorausgesetzt, dass dieses dissociirt sei. In diesem Falle gab das Salz Wasserdampf ab, woraus Troost den Schluss zog, dass das Chloralhydrat nicht dissociirt sei.

Dieser Versuch wurde in einem Hofmann'schen Apparate bei einer Temperatur von 78° ausgeführt. Die Menge Chloral war so gross genommen, dass die Spannung seines Dampfes auf 117,5 Mmtr. stieg; aber diese Menge ist sehr gering. Die Hofmann'schen Apparate sind so construirt, dass einer Spannung von 117,5 Mmtr. ca. 40—50 C.-C. Dampf entsprechen. Nun aber betragen 50 C.-C. Chloralhydratdampf bei 78° und 117,5 Mmtr. nur 22 Mgrm. u. enthalten nur 2,4 Mgrm. Wasser. Wenn man unter diesen Umständen in den Apparat nur 1 C.-C. neutrales oxals. Kalium, welches 1 Mgrm. hygroskopisches Wasser enthält, einführt, so muss schon die Quecksilbersäule beträchtlich deprimirt werden; 1 Mgrm. Wasserdampf unter 117,5 Mmtr. und 78° nimmt in der That 10,3 C.-C. auf.

Vf. hat die Versuche genau unter den von Troost angegebenen Bedingungen wiederholt, dabei aber möglichst die Einführung von hygroskopischem Wasser vermieden; auch hat er nicht allein mit Chloraldampf gearbeitet, sondern vergleichsweise auch mit einem Gemenge von Luft und Wasserdampf, in welchem der letztere genau diejenige Spannung besass, wie in dem Dampfe des dissociirten Chloralhydrates. Er hat beide Gasgemenge, sowohl das aus Chloralanhydrid und Wasserdampf als auch das aus Luft und Wasserdampf in gleich grossen Apparaten auf dieselbe Temperatur und denselben Druck gebracht, so dass die Spannung des Wasserdampfes in diesen Gemengen gleich oder ein wenig höher war als die Dissociationsspannung des neutralen Kaliumoxalates. Das Resultat dieser Versuche war folgendes: Unter Aufwendung aller Vorsichtsmaassregeln wurde die Quecksilbersäule nur ganz unbedeutend deprimirt* und zwar in beiden Apparaten in ganz gleicher Weise, ein Beweis, dass in dem einen wie in dem anderen Dampfgemenge Wasser enthalten war.

Das neutrale Kaliumoxalat war vorher analysirt worden. Die lufttrockenen Krystalle enthielten 10,05 p. c. Wasser; nach 36 stündigem Verweilen im Exsiccator gaben sie bei 100° 9,8 p. c. Wasser ab. Die Formel verlangt 9,76. 100 Thle. des lufttrocknen Salzes enthielten 42,3 p. c. Kalium; die Rechnung verlangt 42,4 p. c. Das Salz war also rein. Das Chloralhydrat bestand aus schönen bei 39—50° schmelzenden Krystallen, Siedep. 97° (nicht corr.).

Indessen sind diese Versuche, welche im Hofmann'schen Apparate bei einer Temperatur von 78—79° und unter einem Drucke von wenig mehr als 100 Mmtr. ausgeführt werden, delicater Natur, in Folge der geringen Menge Chloral, welche man anwenden kann. Es erschien daher angemessen, sie auch für 100° zu wiederholen, wo die Dissociationsspannung des Kaliumoxalates nach Troost 182 Mmtr. beträgt. Man kann unter diesen Bedingungen mit grösseren Mengen Chloralhydrat arbeiten und die Spannung des Wasserdampfes bis auf 364 Mmtr. steigern. Das krystallisirte Oxalat darf, wenn es in den dissociirten Chloraldampf von dieser Spannung gebracht wird, ebenfalls kein Wasser abgeben, weil die Spannung des Wassers in jenem $\frac{364}{2} = 182$ Mmtr. ist. Vf. fand dies bestätigt. Als man das krystallisirte Salz in den Chloraldampf brachte, welcher eine wenig höhere Spannung als 364 Mmtr. hatte, so wurde die Quecksilbersäule nur um einige Millimeter deprimirt, während der Versuch mehrere Stunden lang dauerte.

Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt. Man brachte in einen Hofmann'schen Apparat eine solche Menge Chloralhydrates, dass der Dampf bei 100° ungefähr eine Spannung von 364 Mmtr. annehmen musste. Die Röhre wurde dann auf 100° erhitzt und 1 Grm. gepulvertes neutrales oxalsaures Kalium hineingebracht, welches in einem kleinen Cylinder von Platinblech enthalten war. Andererseits führte man in eine zweite Hofmann'sche Röhre ein abgemessenes Volum trockner Luft und dann in ein kleines mit einem Glasstöpsel versehenes Glasfläschchen eine solche Menge Wasser, dass dessen Spannung bei 100° gleich der Spannung des Wasserdampfes in dem anderen Apparate war. Auch in dieses Gasgemenge, welches man auf 100° erhitzte, wurde 1 Grm. Oxalat gebracht. Endlich brachte man noch in eine dritte Röhre ein Volum trockner Luft, welche bei 100° ungefähr die Spannung des Chlorals in der ersten Röhre hatte, und führte auch in diese die gleiche Menge Salz ein.

---

*Die Quecksilbersäule wurde in dem Chloraldampfe um 10 Mmtr. und in dem Luftgemenge um 12 Mmtr. deprimirt, während die Anfangsspannungen (corr.) 113 Mmtr. für jenen und 106 Mmtr. für dieses waren.

Ausser dieser Versuchsreihe wurde noch eine zweite ausgeführt. Folgendes sind die Resultate:

	1. Reihe.	2. Reihe.
I. Angewendetes Chloral . .	0,1578 Grm.	0,1197 Grm.
Druck	0,752 M.	0,7585 M.
Quecksilberhöhe bei 100° (beobachtet)	0,390 „	0,394 „
„ „ (corr.)	0,3845 „	0,388 „
Spannung des Chloraldampfes	0,3675 „	0,3705 „
Beobachtete Quecksilberhöhe nach Einführung des Oxalates:		
nach 15 Minuten . .	0,385 M.	0,389 M.
nach 1 Stunde . .	0,385 „	—
nach 1 „ 30 Min. .	0,384 „	—
nach 3 „ . . .	—	0,389 „
nach 3 „ 30 Min. .	0,384 „	—
Depression	0,006 M.	0,005 M.
II. Trockne Luft bei 12° u. 752 Mmtr.	20,0 C.-C.	—
„ „ 15° u. 758 „	—	16,8 C.-C.
Wasser	0,0154 Grm.	0,0131 Grm.
Beobacht. Quecksilberhöhe bei 100°	0,385 M.	0,394 M.
Höhe nach Einführung des Oxalates:		
nach 15 Min. . .	0,382 „	0,389 „
nach 1 Stunde . .	0,382 „	0,389 „
Depression	0,003 M.	0,005 M.
III. Trockne Luft bei 15° u. 751 Mmtr.	40,0 C.-C.	—
„ „ 15° u. 758 „	—	34,0 C.-C.
Quecksilberhöhe bei 100° . .	0,385 M.	0,404 M.
Höhe nach Einführung des Oxalates:		
nach 1 Stunde . .	0,326 „	—
nach 2 „ . . .	—	0,335 „
nach 2 „ 30 Min.	0,305 „	—
Depression nach 2 Stunden	—	0,069 M.
„ „ 2 St. 30 Min.	0,080 M.	—

Hiernach betrug bei Anwendung von trockner Luft die Depression nach $2^1/_2$ St. 80 Mmtr., während sie beim Chloraldampfe nach 3 Stunden nur 5—6 Mmtr. betrug, nachdem sie sich 2 Stunden lang stationär erhalten hatte; annähernd dieselbe Grösse erreichte sie auch beim zweiten Versuche mit Luft und Wasserdampf u. rührt jedenfalls zum Theil von dem miteingeführten Platincylinder und einer geringen Menge Luft her, welche nicht vermieden werden kann.

Zum Schluss macht Vf. noch auf eine Fehlerquelle aufmerksam, welche zwar, wie er glaubt, auf die eben beschriebenen Versuche keinen grossen Einfluss ausgeübt hat, der man aber doch Rechnung tragen muss. Das Kaliumoxalat ist nicht ohne Einwirkung auf das Chloralhydrat. Es spaltet dasselbe in Chloroform und ameisensaures Salz und setzt sich selbst in saures Salz um, welches wasserfrei ist. Es genügt, einige Augenblicke lang eine Lösung von Chloralhydrat mit einer Lösung von neutralem Kaliumoxalat zu erwärmen, um alsbald eine saure Reaction zu erhalten. Es ist leicht, die Entstehung von Kleesalz, Chloroform und Ameisensäure nachzuweisen, wenn man mit nicht zu kleinen Mengen arbeitet. Vf. glaubt indess nicht,

dass diese Reaction* unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen in wahrnehmbarer Weise eintritt.

Die Versuche ergeben also, dass das krystallisirte Kaliumoxalat zwar in trockner Luft unter einem gewissen Drucke sein Wasser abgiebt, dass es dagegen, wenn es bei demselben Drucke in Chloraldampf, sowie in einem Gemenge von Luft und Wasserdampf erhitzt wird, kein Wasser verliert. Daher darf man schliessen, dass sich der Chloralhydratdampf nicht wie trockne Luft, sondern wie ein Gemenge von Chloralanhydrid und Wasserdampf verhält. (C. r. **84**. 977.)

---

* Dieselbe wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_2O_4K_2 + H_2O + C_2HCl_3O = C_2O_4KH + CHO_2K + CHCl_3.$$

Man sieht, dass, indem das Krystallwasser des Kaliumoxalates mit in die Reaction tritt, der Chloraldampf durch ein gleiches Volum Chloroform ersetzt wird und dass deshalb das Gesammtvolum des Dampfes in der That durch diese Reaction nicht geändert werden würde.

Kleine Mittheilungen.

Studien über den Weinfarbstoff und über Weinfärbung, von V. Griessmayer. (Schluss aus voriger Nr.)

2. Desse Pauillac 1869, von Péros Mandis et fils et Co. in Bordeau. Er wurde nicht eingedampft und gab mit:

Zink und Salzsäure: Allmälig schwache Entfärbung.
Natron oder Ammon: Schwärzlichbraun.
Bleiessig: Dunkelvioletten Niederschlag, eingedampft und nun erst mit Bleiessig versetzt, gab einen graublauen Niederschlag.
Baryt: Braunschwarzer Niederschlag.
Eisenchlorid: Schwarz. Gerbsäure.
Schwefelsaurem Kupferoxyd: Keine Reaction.

Nun dampfte man 50 C.-C. zur Trockne, nahm den Rückstand mit Ammon und mit Aether unter Schütteln auf und erhielt so eine farblose Flüssigkeit, die auf Zusatz von Essigsäure eine vorübergehende Trübung erfuhr, aber farblos blieb. (Fuchsin würde hierdurch roth gefärbt werden.) 100 C.-C. des ursprünglichen Weines wurden nach der Vorschrift von Lamattina (Pol. Journ. **222** 375) mit 15 Grm. grob pulverisirten Braunsteines 15 Min. geschüttelt, die gelbliche Flüssigkeit abfiltrirt. Der Rückstand wurde mit Alkohol von 92 p. c. gesotten und die so erhaltene weingeistige Flüssigkeit mit conc. Essigsäure versetzt und einige Tropfen Ammon hinzugefügt. Sie blieb farblos. (Fuchsin würde roth.)

3. Vino nero di Spalato von Leibenfrost und Co. in Wien. Dieser Wein ist von so schwarzrother Farbe, dass er erst auf das Dreifache verdünnt wurde. Er wurde mit:

Salpetersäure: Selbst nach 2 Minuten langem Sieden kaum blasser.
Zink und Salzsäure: Nach langer Zeit nur blasser.
Ammon: Schwarz.
Natron: Schwarz.
Kohlensaures Natron: Schwarz.
Borax: Schwärzlichviolet.
Schwefelsaures Kupferoxyd: Keine Aenderung.
Eisenchlorid: Ein Tropfen dunkel, mehrere Tropfen dickschwarz.
Baryt: Schwarzgrau.
Bleiessig: Graublauen Niederschlag.

4. Rother Vöslauer von Leibenfrost u. Co. in Wien.

Salpetersäure: In Kälte nichts, beim Sieden rasch entfärbt.
Zink und Salzsäure: Blos allmälig blasser.
Ammon: Schwarz, bei starker Verdünnung braun.
Natron: " " "
Kohlensaures Natron: Schwarz, bei starker Verdünnung braun.
Borax: Schwarzroth.

Reagentien	Heidelbeere	Hollunderbeere	Attichbeere	Pappelrose	Fl. Malv. sylvestr.	Rothe Rüben	Cochenille	Fernambuk	Fuchsin
Zink und Salzsäure	Allmälig schwach entfärbt	entfärbt	bräunlichroth	roth	roth	entfärbt	braunroth ins Orange ziehend	roth, dann entfärbt	rasch entfärbt
Ammon	Grünbraun	grünlich-schwarz	grünlich-schwarz	dunkelgrün	braungelb	schmutz. blass rothbraun	dunkelpurpurroth ins Blauviolette zieh.	blutroth	rasch entfärbt
Salpetersäure	In Kälte blutroth, beim Sieden rasch orange	roth, durch Kochen gelb	roth, durch Kochen gelb	blutroth, durch Kochen gelb	roth, durch Kochen gelb	in Kälte schon entfärbt	in Kälte blasser, beim Kochen gelb	roth, nach Erhitzen gelb	in Kälte nichts b. Sied. orange bis dunkelglb.
Baryt	—	graugrüner Niederschl. Fl. farblos	graugrüner Niederschl. Fl. grünlich	grüner N. grüne Fl.	grünlichgelb. Niederschlag gelbe Fl.	Nied. grau Fl. farblos	amaranthrother Nied. Fl. roth	schmutzig braunroth	—
Natron	Grünbraun	röthlichbraun, verdünnt grünlichgelb	wie Hollunder	grüner N.	bräunlichgelb	blass graubraun	dunkelpurpurroth mit Stich ins Violette	roth	—
Bleiessig	Blauer Niederschlag	dunkel graugrüner N. Fl. gelblich	"	blauvioletter Niederschl. violette Fl.	grasgrüner N. gelbe Fl.	flockigbrauner Niederschl. Fl. farblos	blauvioletter Niederschlag	fleischrother Niederschlag	—
Schwefels. Kupferoxyd	Violet	dunkelbraunrothe Fl.	"	blauer N. blauviolet. Fl.	dunkelbraun. N. schmutziggrüne Flüss.	grüne Fl. etwas Nied. suspendirt	blauviolette Flüssigkeit	blauviolette Flüssigkeit	—
Kohlens. Natron	Blauschwarz	dunkel graugrün	bräunlichgrün	dunkelolivengrün	hell olivengrün	schwärzlich roth	purpurroth	blutroth	—
Borax	Amaranthroth	roth	roth	dunkel braunroth	grün	roth	blutroth	rubinroth	—

Schwefelsaures Kupferoxyd: Keine Aenderung.
Eisenchlorid: Schwarz.
Baryt: Grauschwarz.
Bleiessig: Hell graublau.

Verf. glaubt hiermit sämmtliche untersuchte Sorten für rein und ungefärbt ansprechen zu sollen. (Pol. Journ. **223**. 531.)

Technische Notizen.

Ueber Manganbronce, von W. Gintl. Es werden in neuerer Zeit mehrfach über diese Legirung Mittheilungen gemacht (siehe u. a. 1876. 671) und es dürfte deshalb interessiren, die Ergebnisse einer chemischen Analyse dieses Körpers zu erfahren, welche Vf. im Laufe des verflossenen Jahres auszuführen Gelegenheit hatte. Die vorgelegene Probe der Legirung, welche von dem Director der St. Anna Vilmos Gewerkschaft zu Vajda Hunyad in Siebenbürgen, R. Hofmann, eingesandt wurde, war nahezu messinggelb, zähe, hämmerbar und enthielt Kupfer, Zink, Mangan, Eisen, Spuren Kiesel, Zinn und Kohle.

Sie bestand aus

	76,71	Kupfer
	16,147	Mangan
	5,490	Zink
	0,320	Eisen
und	0,762	Zinn und Kiesel
	99,429.	

Da Eisen, sowie Zinn und Kiesel nur als accessorische Gemengtheile angesehen werden dürfen, so würde sich die Zusammensetzung dieser Legirung durch das Verhältniss 75—76 Kupfer, 16—17 Mangan und 5—6 Zink oder 15 Kupfer: 4 Mangan: 1 Zink ausdrücken lassen. (Technische Blätter 1877. 44.)

Als **Riemenschmiere** kommt nach Gintl seit einiger Zeit ein Präparat in den Handel, welches dem Aussehen nach einem consistenteren Oelfirnisse gleicht und wesentlich eine Lösung einer Leinölbleiseife in Terpentinöl ist. Die Herstellung solcher Riemenschmiere, der besonders schätzenswerthe Eigenschaften nachgerühmt werden, gelingt leicht, wenn man Leinöl (9 Gewthle.) unter Zusatz von Wasser mit fein gemahlener Bleiglätte (4 Thle.) so lange kocht, bis die Masse Pflasterconsistenz angenommen hat, und das resultirende Pflaster nach der Entfernung des Rückhaltes an Wasser in so viel erwärmten Terpentinöles löst, bis man eine Flüssigkeit von Firnissconsistenz erhält. (Techn. Blätter 1877. 44.)

Künstliche Elfenbeinmasse, nach A. Gawalowski. Das kostspielige Elfenbein wird, wo thunlich, bereits seit längerer Zeit durch das sogen. vegetabilische Elfein (Arekanüsse) ersetzt. Neuerer Zeit jedoch bringt man Imitationen auf den Markt, welche bei einem um ca. 30 p. c. niedrigeren Preise allen Anforderungen, die an das Elfenbein gestellt werden, nicht nur entsprechen, sondern dasselbe in mancher Hinsicht übertreffen sollen. Die eine Art von Surrogaten sind die aus Hartgummi verfertigten Billardbälle, die andere Art eine Masse, deren nähere Besprechung hier folgt.

Das vorliegende Musterstück, welches dem Vf. zugestellt wurde, ist ein Kugelabschnitt des rothen Balles (Caroline) und stellt eine dichte compacte mennigrothe Masse dar, die äusserst schwer zerbrechlich ist, dabei jedoch mit scharfen Drechslerinstrumenten sehr leicht bearbeitet werden kann, dagegen nahezu nicht pulverisirbar ist. Der Bruch ist körnig, der Schnitt wachsglänzend u. nimmt sehr schöne Politur an. Das spec. Gew. wurde mit 2,09 gefunden, während echtes Elfenbein in mehreren Bestimmungen 1,87 bis 1,89 ergab. Wird jedoch die Masse mit feuchter schwitzender Hand berührt oder gewaschen, event. behufs Reinigung entstandener Schweissflecke in Wasser gelegt, so quillt selbige nach einiger Zeit zu einem weichen schwammigen Klumpen an, färbt ab und wird klebrig. Die gepulverte Masse lässt sich sehr leicht mit Wasser zu einem plastischen Teige kneten, der, in 4 bis 6 Tagen lufttrocken, wieder die alte Härte annimmt. Dieser Umstand verdient betreffs Wiederverarbeitung der Drehabfälle Beachtung. Es bleibt nun noch zu erwähnen, dass diese Masse in allen Farben erzeugt wird, je nachdem hieraus die verschieden gefärbten Billardbälle, Stock- und Messergriffe, Dominosteine etc. verfertigt werden sollen.

Da dem Vf. aber nur die rothe Masse vorlag, so dürfte die chemische Analyse selbstredend nicht auf die anders farbigen Imitationen bezogen werden, wiewohl die Variation sich nur auf die färbende Substanz beziehen dürfte, während die sonstige chemische Zusammenstellung gleich bleibt.

Die Analyse ergab:

Wasser	8,80 p. c.	Eisenoxyd	1,55 p. c.
Bleihyperoxyd	16,04	Kalk	3,91
Schwefels. Baryt	26,05	Glutin	34,21
Kieselsäure	5,86	Wasserl. Fuchsin	Spuren
Thonerde	4,84		101,26 p. c.

Demnach besteht die Masse aus Mennige, gut geschlemmtem Schwerspath, fettem Thon (ein leichter Passauer Kaolin) und Leim mit Rosanilin gefärbt. Es wurde ein synthetisches Gemenge von 2 Thln. Mennige, $3^1/_4$ Thln. Schwerspath und $1^2/_3$ Thln. Thon dargestellt und darunter eine Lösung resp. Gallerte von 5 Thln. russischem rothen Leim und 5 Thln. Wasser geknetet. Die Masse war gleichartig mit der Probe und erstarrte unter der erforderlichen Erhärtung nach 5 Tagen zu einem der Probe in physikalischer und chemischer Hinsicht gleichartigen Fabrikate.

Dieses Elfenbeinsurrogat wäre demnach als eine Errungenschaft zu begrüssen, wenn eben nicht der Umstand, dass feuchte Hände, Wasser etc. schädigten, und ihre Anwendbarkeit zu Stockgriffen, Billardbällen etc. schwer beeinträchtigten. Ebenso ist aber auch vom sanitätspolizeilichen Standpunkte die Verarbeitung dieses Surrogates zu Kinderspielzeug, Trompetenmundstücken, Essgeräthen etc. in Folge des Bleigehaltes gänzlich zu untersagen.

Es lag dem Vf. noch die Probe eines Ueberzuges vor, der, selbst unlöslich, die oben berührten Uebelstände beheben soll, doch haftet derselbe nicht genügend fest an der Masse, wie man Gelegenheit hatte an einigen Proben zu sehen. (Pharm. Centralh. 17. 269.)

Zur Kenntniss der Elfenbein-Imitationen, von A. Gawalovski. Im „Prager Tageblatte" vom 7. März d. J. findet sich folgender Aufsatz über „brennende Billardkugeln". Die „Toledo Express" theilt folgenden eigenthümlichen Vorfall mit: „Als am Freitag Abend H. L. Smith, von der Anstreicherfirma Tower u. Smith, in Hull's Billardzimmer im Burnett House eine Billardkugel in die Luft warf und sie wieder mit der Hand auffing, schlug sie in derselben auf eine andere Billardkugel, entzündete sich sofort und brannte so rasch, als wenn sie Terpentin eingesogen hätte. Smith liess sie zu Boden fallen, es stieg eine ca. 2 Fuss hohe Flamme hervor, und sie brannte noch 3 bis 4 Minuten, bis die ca. $^1/_4$ Zoll dicke äussere Hülle bis auf den metallischen Kern abgebrannt war. Bestand diese äussere Hülle vielleicht aus Cellulose (Holzzellenstoff), die bekanntlich äusserst verbrennlich sein soll? Ein grosser Theil der in Amerika gebräuchlichen Billardbälle wird der Billigkeit halber nicht mehr aus Elfenbein, sondern aus Cellulose angefertigt und aus obigem Falle ergiebt sich die Lehre, dass zwei derartige, hastig zusammenstossende Bälle sich leicht entzünden. Es kann also nun der Fall eintreten, dass bei einer sehr starken Carambolage, wie sie häufig vorkommt, beide Bälle in Brand gerathen und mithin natürlich auch das Billard ruinirt wird". Der hier gegebenen Erklärung fügt Vf. Nachfolgendes hinzu:

„Die ersten Massabälle brachte Gärtner (aus Wien) auf den Markt und wurden selbige aus einem Gemenge von Papiermasse, Leim und einem färbenden Stoffe, nebst einem das spec. Gewicht erhöhenden Zusatze erzeugt. Als Farbesubstanz verwendete Gärtner für Roth Minium, für Blau Berlinerblau, Anilinblau und für Gelb Bleichromat. Die Gewichtsvermehrung erzielte G. durch Zusatz von Schwerspath, Thon und Caolin (Porcellanerde). Diese Masse selbst ist nicht brennbar, doch werden die Gärtner'schen Bälle mit einer Collodiumlösung überzogen, welche nach dem Verdunsten eine glänzende beinähnliche Ueberzugschichte (der Hauptmasse nach Schiessbaumwolle) hinterlassen, die dem Balle den Elfenbeinglanz verleiht. Die in dem Prager Blatte beschriebene Entzündung von Billardbällen ist demnach wahrscheinlich auf diesen Umstand zurückzuführen*.

Nebst den Gärtner'schen Billardbällen werden auch solche aus Thon, Caolin, russischem Leim und Farbstoffen in den Handel gebracht, die Vf. früher (s. die vorstehende Notiz) beschrieb; ausserdem neuester Zeit von Cohen (London) eine aus Elfenbeinabfällen erzeugte Imitation von Sieger in Wien unter dem Namen „*Ivoirit*." Diese Elfenbeinmassen stimmen alle darin überein, dass selbe Leim, Collodium oder Gelatine als Bindemittel enthalten und demnach dem Wassereinflusse unterliegen. Cohen's Masse ist nach des Vfs. Ansicht nach noch die lebensfähigste, da dieselbe eben Elfenbeinabfall, also ein physikalisch und chemisch gleich charakterisirtes Material, wie Elfenbein selbst, enthält. Die Wasserlöslichkeit kann übrigens durch Behandlung der Bälle mit Natriumwolframat oder Kalidichromat und Exposition im Tageslichte gehoben werden. Verwerflich ist und bleibt immer aber die Zuthat von Bleisalzen oder Bleipräparaten, um so mehr, wenn die Masse zu Kinderspielzeug etc. verwendet werden soll. (Pharm. Centralh. 18. 117.)

*Wird das Collodium mit etwas Oel versetzt, so soll die Neigung zur Entzündlichkeit verschwinden, doch müssen erst weitere Versuche hiervon Gewissheit schaffen.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 25. **Chemisches** 20. Juni 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Szily, Ueber die *dynamische Bedeutung der in der mechanischen Wärmetheorie vorkommenden Grössen.* (Pogg. Ann. **160.** 435.)

A. Ritter, Ueber ein *Paradoxon der mechanischen Wärmetheorie.* (Poggend. Ann. **160.** 454.)

F. Zöllner, Untersuchungen über die *Bewegungen strahlender und bestrahlter Körper.* (Pogg. Ann. **160.** 459.)

E. Ketteler, Zum *Zusammenhange zwischen Absorption und Dispersion.* (Pogg. Ann. **160.** 466.)

P. Riess, Ueber die *neutralen Kämme der Holtz'schen Maschine.* (Poggend. Ann. **160.** 486.)

H. Streintz, Ueber die *Temperatur im Leitungsdrahte eines galvanischen Stromes.* (Pogg. Ann. **160.** 409.)

A. Hertz, *Galvanische Tauchbatterie für Elemente mit zwei Flüssigkeiten.* (Poggend. Ann. **160.** 496.)

3. Anorganische Chemie.

L. Meyer, Ueber *Dreifach-Chlorjod.* Vf. hält gegenüber den Mittheilungen von Christomanos (S. 306) die Ergebnisse der von Brenken ausgeführten Versuche in jeder Beziehung aufrecht. (Ber. Chem. Ges. **10.** 648.)

F. W. Clarke, Notiz über einige *Fluoride: Nickelfluorid, Zinkfluorid;* Bestimmung der spec. Gewichte der alkalischen Fluoride. (Sill. Amer. J. [3] **13.** 291.)

J. E. Ahlén, Ueber einige *Verbindungen des Cyanquecksilbers mit den Chloriden der Erdmetalle.* Vf. hat eine Reihe von Salzen dargestellt, denen die allgemeine Formel $R_2Cl_6 + 6Hg(CN)_2 + 16H_2O$ zukommt, wo R = Ce, Di, Y und Er ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 365.)

Zd. Hanns Skraup, Zur Kenntniss der *Eisencyanverbindungen*: Lösliches Berlinerblau, Berlinerblau und Turnbullsblau, Constitution des löslichen Berlinerblaus und seiner Derivate. (Ann. Chem. **186.** 371.)

Fr. Stolba, Zur *Darstellung des Kieselfluoreisens.* Da das in gewöhnlicher Weise aus wässerigen Lösungen erhaltene krystallisirte Kieselfluoreisen (1876. 241) bei der Aufbewahrung mit der Zeit durch Oxydation missfarbig wird, versuchte es Vf., ein Präparat darzustellen, welches haltbar wäre. Dies gelang auf Grundlage der Erfahrung, dass sich das krystallisirte Kieselfluoreisen in Weingeist desto schwieriger auflöst, je weniger Wasser er enthält, und dass demnach eine wässerige Auflösung durch Zusatz einer entsprechenden Menge hochgradigen Weingeistes nahezu alles Salz ausscheidet. Man versetzt demnach eine wässerige Lösung des Kieselfluoreisens, welche zweckmässig etwas freie Kieselfluorsäure enthält, nachdem dieselbe bis zur Bildung eines Salzhäutchens eingedampft

worden, so lange mit hochgradigem Weingeiste, als noch eine kleine Probe der abgekühlten Flüssigkeit durch zugesetzten Weingeist gefällt wird. Alsdann lässt man den fein krystallinischen Niederschlag sich absetzen und bringt auf einen Glastrichter, in dessen Halse sich ein lockerer Stopfen von Baumwolle befindet. Man saugt unter Anwendung von Luftdruck die Mutterlauge möglichst vollständig ab, was durch Zusammendrücken des Salzes sehr befördert wird, und süsst das Salz mit starkem Weingeiste ebenfalls unter Anwendung von Luftdruck gehörig ab. Es ist dieses nothwendig, um alle freie Kieselflusssäure zu beseitigen, weil man sonst ein Product erhält, welches, in Glasgefässen aufbewahrt, dieselben ätzen würde. Man lässt das Präparat auf Porcellan oder Glas an einem trocknen Orte vollkommen trocken werden, wobei man etwaige Klümpchen zerreibt, und erhält so ein aus feinen Nädelchen bestehendes Präparat von bläulicher Farbe, welches neben einem hohen Grade von Reinheit auch ein ansprechendes Aeussere besitzt. In ganz gleicher Art kann man auch die Kieselfluorverbindungen des Kobaltes, Nickels und Zinks aus ihren concentrirten wässerigen Lösungen durch Weingeist fällen. (K. böhm. Ges. der W. Oct. 1876.)

G. C. Wittstein, Ueber *Zinkvitriol, welcher Magnesia*, und über *metallisches Zink, welches Magnesium und Aluminium enthält.* Vf. fand einen als chemisch rein bezeichneten Zinkvitriol magnesiumhaltig. Da er vermuthete, dass dieses sogen. chemisch reine Präparat aus metallischem Zink, nicht aus roher Zinkblende dargestellt war, so veranlasste ihn dies, Zinkblech auf Magnesium und zugleich auch auf Aluminium zu prüfen. 10 Grm. Zinkblech wurden in reiner verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung von dem schwarzen, wesentlich aus Blei bestehenden Rückstande getrennt, mit Ammoniak übersättigt, mit Schwefelammonium vollständig ausgefällt, das Filtrat vom überschüssigen Fällungsmittel befreit, wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und oxalsaures Ammoniak hinzugefügt. Da nach längerem Stehen keine Trübung entstand, also kein Kalk zugegen war, setzte man phosphorsaures Natron hinzu und erhielt nach kurzem Umrühren den für die Magnesia charakteristischen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Derselbe hinterliess beim Glühen 0,213 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, worin 0,046 Magnesium. Dieses Zink enthielt mithin 0,46 p. c. Magnesium. Die durch das Schwefelammonium erzeugte Fällung wurde in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak in starkem Ueberschusse versetzt, wodurch aber der Anfangs entstandene Niederschlag nicht vollständig wieder verschwand. Nachdem sich die verbliebenen leichten Flocken abgelagert hatten, sammelte man sie, wusch sie aus, löste sie in Kalilauge, beseitigte das dabei ausgeschiedene Eisenoxyd, übersättigte das Filtrat wieder mit Salzsäure, dann mit Ammoniak, wodurch abermals ein Niederschlag von Thonerde entstand, welcher nach dem Glühen 0,032 Grm. wog; in dem Zink befanden sich also auch 0,17 p. c. Aluminium. (Pol. J. **224**. 208.)

E. Duvillier, Methode zur *Gewinnung des Platins aus den Chloroplatinaten.* (Ann. Chim. Phys. [5] **10**. 572; C.-Bl. 1877. 291.)

M. M. P. Muir, Ueber *Wismuthverbindungen.* 5. Thl. (vgl. S. 339). Durch Fällung einer nahezu neutralen Lösung von Wismuthhydrat mit Kaliumeisencyanür, Auswaschen durch Decantation und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erhält man reines *Wismutheisencyanür* als gelbes amorphes Pulver, mit einem Stiche ins Grüne. Die Formel ist $Bi_2 5 FeCy_6$. Es ist in feuchter und trockner Luft unveränderlich, entwickelt mit siedendem Wasser Cyanwasserstoffsäure und wird durch Trocknen bei 100° theilweise zersetzt. Durch Chlor, Brom und Salpetersäure wird das Cyanür in Cyanid umgewandelt. Dieses wird durch Chlor, sowie durch kalte und heisse Kalilösung zersetzt; durch Natriumamalgam wird es wieder zu Cyanür reducirt. Beide Salze geben beim Erhitzen in einem geschlossenen Tiegel eine schwarzbraune Masse, welche Eisen, Wismuth, Kohlenstoff u. geringe Mengen von Cyan enthält. (Chem. N. **35**. 176.)

4. Organische Chemie.

Th. Norton und **A. Oppenheim**, Die *Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf Acetessigäther.* Hierbei entsteht eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}S_2O_4$, *Thiorufinsäure* genannt. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Metalloxyden (Bleioxyd oder Zinkoxyd) auf Acetessigäther im geschlossenen Rohre bei 100° bildet sich ein anderer Körper von der Formel $C_7H_8O_3$ oder $S{=}C{=}C < \frac{COOCH_3}{COOC_2H_5}$, welchen man als das Acetylderivat einer Säure von der Formel $S{=}C{=}CH{-}COOH$ betrachten kann. Diese noch nicht dargestellte Säure bezeichnen die Vff. als *Thiocarbo-Essigsäure* und das wirklich dargestellte Acetylderivat als *Thiocarbo-Acetessigäther.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 701.)

C. Scherlemmer, Bemerkungen zu der auf S. 274 citirten Abhandlung von Mahlis: Ueber die *Heptylsäure aus Oenanthol* und einige ihrer Derivate. (Ann. Chem. **186**. 395.)

E. B. Buckney und **Al. L. Thomsen**, Ueber *Trichloressigsäureanhydrid.* Dieses entsteht neben Trichloracetylchlorid bei Einwirkung von Phosphorchlorür auf Trichloressigs.:

$$6C_2Cl_3OOH + PCl_3 = 3(C_2Cl_3O)_2O + H_3PO_3 + 3HCl,$$

wobei das Phosphorchlorür einfach als wasserentziehendes Agens wirkt. Das Trichloressig-

säureanhydrid ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruche, siedet bei 222—224°, zersetzt sich jedoch sehr leicht, indem es schon bei Anwesenheit der geringsten Spur von Feuchtigkeit in die Säure übergeht. (Ber. Chem. Ges. 10. 698.)

A. Eltekoff, Ueber einige *Derivate des Isocrotylbromürs*, [$(CH_3)_2C=CHBr$]. Dieses von Butlerow durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Isobutylenbromür dargestellte Bromür zeigt bekanntlich ein von den anderen substituirten Kohlenwasserstoffen abweichendes Verhalten gegen Haloidwasserstoff entziehende Mittel. Unfähig durch Bromwasserstoffabspaltung in ein Crotonylen überzugehen, liefert es, wie Butlerow gezeigt hat, mit Natriumäthylat behandelt, das sogen. Aethylisocrotyloxyd, [$(CH_3)_2CH=CH.OC_2H_5$]. In der Absicht, diesen Aether in Isocrotyl- und Aethylalkohol umzuwandeln, behandelte ihn B. mit schwacher Schwefelsäure, erhielt aber dabei statt der erwarteten Alkohole eine Flüssigkeit, welche gegen 60° siedete, mit Natriumdisulphid eine krystallinische Verbindung bildete und nach Aceton roch. Diese merkwürdige Reaction hat der Vf. wiederholt und beiläufig auch das Verhalten des correspondirenden Methyläthers gegen Schwefelsäure untersucht. *Methylisocrotyloxyd* wurde als ein zwischen 70—74° siedendes Liquidum durch Erhitzen von Natriummethylat mit Isocrotylbromür in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° während 3—4 Stunden erhalten. Dasselbe löste sich nach 2—3stündigem Erwärmen auf 140° mit einer einprocentigen Schwefelsäurelösung in der letzteren bis auf einige ölige Tropfen auf und ging dabei in eine bei 61° siedende, aldehydartig riechende Flüssigkeit über, welche mit zweifach schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung bildete, ammoniakalische Silbernitratlösung reducirte und an der Luft sich oxydirte. Feuchtes Silberoxyd führte sie in ein Silbersalz, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte und dessen Silbergehalt dem des Silberbutyrates entsprach, über. Die so charakterisirte Substanz ist also nichts Anderes, als Isobutylaldehyd. Dieselben Eigenschaften besitzt, wie Vf. dargethan, auch die oben erwähnte Verbindung, welche Butlerow aus den angeführten Gründen für Aceton zu halten geneigt war und zu der man aus dem Aethylisocrotyl auf gleichem Wege wie aus dem Methyläther gelangt. Zur Interpretation dieser Verwandlungen schlägt Vf. folgende Gleichungen vor:

$$(CH_3)_2.C=CH.OCH_3 + H_2O = (CH_3)_2CH.COH + CH_3OH,$$
$$(CH_3)_2C=CH.OC_2H_5 + H_2O = (CH_3)_2CH.COH + C_2H_5.OH.$$

Dieser Auffassung fehlt indess die thatsächliche Bestätigung, da Vf. unterlassen hat, die Bildung von Methyl-, resp. Aethylalkohol zu constatiren. Ausser diesen Derivaten des Isocrotylbromürs hat Vf. das nächst höhere Homologe desselben aus käuflichem Amylen in folgender Weise dargestellt. Das von Kahlbaum bezogene Amylen (Siedep. 25° bis 38—39°) wurde in Bromür übergeführt und dieses mit weingeistiger Kalilauge behandelt, wobei darauf Acht gegeben wurde, dass die Temperatur während der Reaction 40—50° nicht überstieg. Das auf diese Weise erhaltene Monobromamylen wurde fractionirt und die zwischen 113—125° siedende Hauptportion mit conc. alkoholischer Kalilauge in zugeschmolzener Röhre 3—4 Stunden lang auf 140—150° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde alsdann in Wasser gegossen, die aufschwimmende Oelschicht abgehoben, rectificirt und dabei, ausser Valerylen, eine bei 111—114° übergehende Flüssigkeit, welche dem Isocrotyläther durchaus ähnelte, abgeschieden. Diese ist ein leicht bewegliches Liquidum, von eigenthümlichem, an Aethylisocrotyloxyd erinnerndem Geruche, welches weder mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silberlösung Niederschläge bildet, noch mit Natriumdisulphit in krystallinische Verbindung eingeht. Die ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte führt zu der Molecularformel des *Aethylvaleryloxydes*, $C_5H_9O.C_2H_5$. Diese Substanz, mit Schwefelsäure von derselben Concentration und unter denselben Verhältnissen wie die oben besprochenen Verbindungen behandelt, lieferte eine Flüssigkeit, welche mit saurem schwefligsauren Natron zu einem Magma schuppenartiger Krystalle erstarrte, einen aldehydartigen Geruch besass, bei ca. 85° siedete, ammoniakalische Silberlösung reducirte und an der Luft sich leicht oxydirte. Die dabei resultirende Säure wird bei 0° nicht fest, ist sehr schwer in Wasser löslich und liefert ein Silbersalz, welches aus heisser wässeriger Lösung in kleinen, zu schönen Krystallen zusammengewachsenen Federchen anschiesst, in 175 Thln. Wasser löslich ist und, nach der ausgeführten Silberbestimmung, sich als valeriansaures Silber erwies. Den angeführten Eigenschaften des Aldehyds und der Säure Rücksicht tragend, erklärt Eltekoff diese Verbindungen für *Methyläthylessigsäure** u. den ihr correspondirenden

* G. Wagner, der über die obige Arbeit von Eltekoff berichtet, bemerkt, dass Letzterer auf die Verschiedenheit dieser Säure von der normalen Valeriansäure, Trimethyl- und Isopropylessigsäure hinweisend, nichts über die Beziehung derselben zu der von Saur bereits vor beinahe 2 Jahren synthetisch dargestellten mittheilt und ebenso, dass er bei der Anführung vor ihm existirender Thatsachen, welche über die Natur des Gährungsamylalkoholes Aufschluss geben, nur der von Pasteur, Pedler und von Erlenmeyer (in Gemeinschaft mit C. Hell) ausgeführten Untersuchungen gedenkt und die übrigen in der Literatur sich vorfindenden Angaben, z. B. die Le Bel's, Ley's u. s. f., mit keinem Worte erwähnt.

Aldehyd und folgert daraus die Structur $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C = CH.CO_2H_5$ für den Aethylvaleryläther *, die Anwesenheit von unsymmetrischem Methyläthyläthylen, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C=CH_2$, in dem käuflichen Amylen und die Constitution $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH.CH_2OH$ für den optisch activen Gährungsamylalkohol. (Ber. Chem. Ges. **10.** 704.)

Butlerow bemerkt zu dem ersten Theile der vorstehenden Arbeit, dass auch ihm die Bildung von Isobutylaldehyd viel natürlicher erscheine, als die des Acetons, die er übrigens niemals für definitiv erklärt habe. Der von Eltekoff festgestellte Uebergang des Aethylisocrotyloxydes in Isobutylaldehyd erkläre die Reaction in fasslicher Weise und rücke dieselbe den allgemeinen Analogien näher, aber er könne nicht umhin, darauf aufmerksam zu machen, dass auch die Entstehung des Isobutylaldehydes aus der Isocrotylgruppe nicht blos auf einer einfachen Spaltung des Aethers, sondern ausserdem noch auf der Umwandlung der Gruppe $C''(CH_3)_2$ in $CH(CH_3)_2$ beruht und dass die Bildung des Aldehydes die Möglichkeit des gleichzeitigen Auftretens von Aceton, dessen Abwesenheit unter den Reactionsproducten nachzuweisen Eltekoff versäumt hat, nicht ausschliesst. Die Bildung des letzteren auf Kosten der Isocrotylgruppe würde der so oft beobachteten Spaltung ungesättigter Substanzen an der Stelle der sogen. doppelten Bindung entsprechen und der Uebergang der Gruppe $C''(CH_3)_2$, welche bei dieser Zersplitterung des Moleküles isolirt werde, in $CO(CH_3)_2$ sei ebenso naturgemäss, wie ihre Umwandlung in das Radical Isopropyl. (Ber. Chem. Ges. **10.** 705.)

R. Hellon und **A. Oppenheim**, Ueber *Propionyl-Propionsäureäther* und über die *Einwirkung des Quecksilberoxydes auf Acetessigäther*. Von den Homologen des Acetessigäthers ist bis jetzt nur der Acetylpropionsäureäther von Wislicenus dargestellt und beschrieben worden. Versuche zur Darstellung anderer Homologen durch Einwirkung des Natriums auf die höheren Homologen des Essigäthers liessen bei dem Buttersäure-, dem Isobuttersäure- und dem Valeriansäureäther im Stich, führten aber beim Propionsäureäther zu einem positiven Resultate. Durch geeignete Einwirkung gelang es in dem Aether $^2/_3$ seines Aequivalentverhältnisses an Natrium zu lösen. Die der gelösten Natriummenge äquivalente Essigsäure ward mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt dem Reactionsproduct zugesetzt, die oben aufschwimmende Flüssigkeit abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Sie fing bei 79° an zu sieden. Die zwischen 79 und 80° übergehende Flüssigkeit erwies sich durch den Geruch und eine Dampfdichtebestimmung als ein Gemenge von Alkohol und Essigäther. Die Siedetemperatur stieg bis gegen 300°. Die über 250° siedende Portion war dickflüssig und braun. Aus der im Verhältniss grössten Menge, die nach mehrfacher Fractionirung zwischen 180 und 205° überging, gelang es den Propionyl-Propionsäureäther, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, rein abzuscheiden. Derselbe ist dem Acetessigäther ähnlich, riecht aber angenehmer und siedet zwischen 198—202°; spec. Gew. 0,9948 bei 0° und 0,9827 bei 15°. Der Aether löst Natrium sehr lebhaft unter Wasserstoffentwicklung. Versuche, namentlich um die dem Aether entsprechende Ketonsäure (Propionyl-Propionsäure) sowie andere Derivate des Aethers zu erhalten, sollen angestellt werden. In zwei Punkten unterscheidet sich der Aether von Acetessigäther: er giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und wird von Quecksilberoxyd nicht in Quecksilberderivate umgewandelt. Wenn man den Acetessigäther mit Quecksilberoxyd, am besten mit frisch gefälltem, schüttelt, so erwärmt er sich lebhaft und erstarrt zu einer weissen unlöslichen Masse. Derselbe erwies sich durch Analyse als ein Gemenge der von Lippmann beschriebenen Verbindung $(CH_3COCH.COOC_2H_5)_2Hg$ mit einer quecksilberreicheren, vermuthlich $(CH_3CO.C.COOC_2H_5)Hg$. Mit dem Propionyl-Propionsäureäther gelingt es nicht, eine ähnliche Verbindung zu erzeugen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 699.)

Ad. Baeyer, Ueber das *Furfurol*. Furfurpropionsäure (vergl. S. 294) giebt bei gemässigter Einwirkung von Brom in wässriger Lösung unter Bromwasserstoffentwicklung *Fumarsäurealdehyd*, $C_7H_6O_4$, welche Verbindung nach Limpricht (1873. 365) auch durch Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure entsteht, wobei jedoch ausser Bromwasserstoff auch Kohlensäure entwickelt wird. Beide Reactionen lassen sich durch folgende einfache Beziehungen ausdrücken:

$$\underset{\text{Brenzschleims.}}{C_5H_4O_3} + 4Br + 2H_2O = \underset{\text{Fumars.-Aldehyd.}}{C_4H_4O_3} + CO_2 + 4HBr$$

$$\underset{\text{Furfurpropions.}}{C_7H_8O_3} + 2Br + H_2O = \underset{\text{Fumars.-Aldehyd.}}{C_7H_6O_4} + 2HBr$$

* Auch die Entstehung des Valeraldehyds aus Aethylvaleryloxyd ist nicht vollständig studirt worden. Für oder gegen die gleichzeitige Bildung von Aethylalkohol, welcher gemäss der Gleichung $C_5H_9.OC_2H_5 + H_2O = C_5H_{10}O + C_2H_5OH$ entstehen müsste, liegen keine Beweise vor. (G. Wagner.)

Durch Oxydation mit 1 Mol. Silberoxyd geht der Fumarsäurealdehyd sofort in eine neue Säure über, welche Vf. *Furonsäure*, ($C_7H_8O_5$), nennt; beide Reactionen vereint entsprechen der Gleichung: $C_7H_8O_3 + Br_2 + H_2O + 3Ag_2O = C_7H_6Ag_2O_5 + 2AgBr + 2H_2O$. Wird Furonsäure mit Wasser und überschüssigem Natriumamalgam behandelt, so entsteht *Hydrofuronsäure*, $C_7H_{10}O_5$. (Ber. Chem. Ges. **10.** 695.)

Ad. Bahlmann, Ueber die *Orthoamidosulphobenzolsäure*, Orthobromsulphobenzolsäure etc. (Ann. Chem. **186.** 307.)

E. Baumann, Zur Kenntniss der *Phenole*. Das Phenol verhält sich bekanntlich wie eine schwache Säure und giebt mit Alkalien salzartige Verbindungen, vermag aber nach den bisherigen Erfahrungen kohlensaure Alkalien nicht zu zersetzen; im Gegentheil nehmen die Verbindungen des Phenols mit Kalium, Natrium etc. begierig Kohlensäure auf, indem sie sich damit zersetzen. Vf. theilt Beobachtungen mit, welche zeigen, dass bei Siedehitze das Phenol das kohlensaure Kalium unter Kohlensäureentwicklung zerlegt und dass auch andere Phenole sich ähnlich zu verhalten scheinen. Ferner fügt Vf. Einiges hinzu über eine Reaction, über die er kürzlich (S. 67) berichtet hat, nämlich über die Bildung ätherschwefelsaurer Salze von Phenolen, welche, wie es scheint, für alle Phenole charakteristisch ist. Durch Einwirkung von Phenolkalium auf gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium in concentrirter wässeriger Lösung entsteht phenylschwefelsaures Kalium; dieselbe Reaction ist bis jetzt bei allen darauf geprüften aromatischen Verbindungen gelungen, welche Phenolhydroxyle enthalten; die dabei gebildeten ätherschwefelsauren Salze lassen sich vom schwefelsauren Kali durch Weingeist oder Alkohol trennen, und werden selbst nachgewiesen durch die allen diesen Verbindungen gemeinsame leichte Spaltbarkeit in Schwefelsäure und „Phenol" bei Einwirkung starker Mineralsäuren. Phenylschwefelsaures Kalium ist durch letztere selbst in grosser Verdünnung so leicht zersetzlich, dass Szabó dasselbe mit Erfolg als ein Reagens auf Spuren freier Salzsäure benützt hat. Die Untersuchung über die Aetherschwefelsäuren der Phenole und ihrer Umsetzungen ist noch nicht abgeschlossen und Vf. möchte nur die Allgemeinheit der Reaction hervorheben, die ein bequemes Mittel zu geben scheint, um die Gegenwart von Phenolhydroxyl in einer Verbindung nachzuweisen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 686.)

L. Calderon, Ueber die *Eigenschaften des Resorcins*. Das käufliche Resorcin erscheint gewöhnlich als eine braune feuchte Masse von starkem Phenolgeruch und ist in der Regel durch harzige Substanzen, mitunter auch durch Schwefelweinsäure verunreinigt. Am besten reinigt man es durch Wasser und etwas Natronlauge. Man neutralisirt dann durch Zusatz von Salzsäure, schüttelt mit Aether und lässt verdunsten, wodurch man das Resorcin in grossen Krystallen erhält. Die Krystalle gehören dem orthorhombischen System an und zeigen die Combinationen $\infty P(1,1,0)$, $P\bar{\infty}(1,0,1)$, oft auch $\infty P(1,1,0)$, $\infty P2(1,2,0)$, $P\bar{\infty}(1,0,1)$. Den von Groth angegebenen Hemimorphismus konnte Vf. nicht finden, was in der Natur der Lösungsmittel und der Temperatur seinen Grund haben mag, bei welcher sich die Krystalle bilden. Das Resorcin schmilzt bei 118°, also 19° höher, als man gewöhnlich annimmt. Bei 90 giebt es bereits wahrnehmbare Dämpfe und siedet bei 276,5° bei 759,7 Mmtr. und zwischen 200 und 210° bei 7 Mmtr. Wenn man es in einer Retorte schmilzt und auf 220—230° erhitzt und während dessen einen Strom Kohlensäure hindurch leitet (oder auch, wenn man es auf 140—150° erhitzt, um es zu sublimiren), so condensiren sich im Recipienten kleine schneeweisse Krystalle. Bei 300° zersetzt sich das Resorcin und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Die Dampfdichte kann daher nicht auf gewöhnlichem Wege festgestellt werden. Als Vf. indess eine von Berthelot vor 10 Jahren angegebene Methode (darin bestehend, den Druck durch eine Luftpumpe im Innern des Dumas'schen Apparates zu vermindern) anwandte, erhielt er die Zahl 3,862, während die Rechnung 3,8078 verlangt. Das specifische Gewicht des festen Resorcins wurde zu 1,2727 bei 0° und 1,2717 bei 15° gefunden. Der Ausdehnungscoefficient ist 0,00007868 zwischen 0 und 15°, das Molecularvolumen bei 0° 86,43 und bei 15° 86,51. Es wurden auch noch die specifischen Gewichte bei 8 verschiedenen Temperaturen zwischen 118 und 178° bestimmt, bei welchen das Resorcin flüssig war, und zwischen den Grenzen 1,1923 und 1,1435 gefunden (Molecularvolumina dem entsprechend 92,26 bis 96,196). Der Ausdehnungscoefficent beträgt für diese Temperaturen 0,0007114. Berechnet man mit Hülfe dieser Zahl die hypothetische Dichte des flüssigen Resorcins bei 0°, so ergiebt sich 1,2923 und das Molecularvolum gleich 85,13, während das des festen 86,43 ist (s. o.). Das Molecularvolum des Resorcins, $C_{12}H_6O_4$, bei der Siedetemperatur 276°, würde gleich 103,17 sein, eine Zahl, welche fast identisch ist mit der für das Phenol, $C_{12}H_6O_2$, berechneten: 103,6 für den Siedepunkt desselben. Dagegen ist das Molecularvolum des Benzols nur 96,0. Die Differenz in der Zusammensetzung $C_{12}H_6O_4 - C_{12}H_6O_2$, welche dieselbe ist wie $C_{12}H_6O_2 - C_{12}H_6$, entspricht also nicht einer gleichen Differenz der Molecularvolumen. Führt man die Vergleichung bei einer und derselben Temperatur aus, z. B. bei 100°, so erhält man für das Benzol, Phenol und Resorcin die Dichten 0,7938, 1,0128 und 1,2076, und die Molecularvolumen 98,26, 92,9 und 91,09. Also auch hier stimmen Phenol und Resorcin überein, weichen aber beträchtlich vom Benzol ab. Das Resorcin löst sich in Wasser unter Temperaturerniedrigung. 100 Grm. Wasser lösen nahezu 86,4 Thle. bei 0°, 147,3 Thle. bei 12,5° und 228,6° bei 30,0°. (C. r. **84.** 779.)

Ad. Baeyer und **H. Caro**, *Indol aus Aethylanilin.* Die Vff. haben beim Durchleiten von Aethylanilindämpfen durch glühende Röhren Indol erhalten. Sie geben diese kurze Notiz mit Bezug auf die Mittheilung von Nietzki (S. 325), welche das Verhalten des Dimethylanilindampfes unter gleichen Umständen zum Gegenstande hat, und theilen mit, dass sie den Versuch bereits vor dem Einlauf der Nietzki'schen Arbeit angestellt haben. (Ber. Chem. Ges. **10**. 692.)

P. T. Austen, Ueber einige *Nitroderivate des Diphenylamins.* Eine vorläufige Notiz über diesen Gegenstand findet sich bereits früher in den Ber. d. D. Chem. Ges. (vgl. C.-Bl. 1874. 677). Vf. theilt nunmehr die Resultate der abgeschlossenen Untersuchungen mit. Er beschreibt folgende Verbindungen: α-Trinitrophenylmetanitranilin (Formel s. in der unten folg. Tabelle Nr. 9), α-Trinitrophenylparanitranilin (s. unter Nr. 10), Dinitrophenylmetanitranilin, Dinitrophenylparanitranilin (Nr. 7), α-Pikryl-β-Pikrylamin (Nr. 11), α-Pikryl-γ-Pikrylamin (Nr. 12), und Barium-α-Pikryl-β-Pikryldiamin (Nr. 13). Am Schlusse der Arbeit giebt er folgende Zusammenstellung der verschiedenen Nitrodiphenylamine:

Nr.	Rationelle Formel	Empirische Formel	Bemerkungen
1	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4(NO_2)\\CO.C_6H_5\end{matrix}\right.$	$C_{19}H_{14}N_2O_3$	Hofmann, HNO_3 auf $N\left\{\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\CO.C_6H_5\end{matrix}\right.$ Hellgelbe Krystalle.
2	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4(NO_2)\\H\end{matrix}\right.$	$C_{12}H_{10}N_2O_2$	Ders., $NaOH$ auf Nr. 1.
3	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\C_6H_4(NO_2)\\CO.C_6H_5\end{matrix}\right.$	$C_{19}H_{12}N_3O_5$	Ders., rauchende HNO_3 auf $N\left\{\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\CO.C_6H_5\end{matrix}\right.$ Dunkelgelbe krystall. Substanz.
4	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\C_6H_4(NO_2)\\H\end{matrix}\right.$	$C_{12}H_8N_2O_4$	Ders., $NaOH$ auf Nr. 3. Rothgelbe Nadeln mit blauem metall. Reflex.
5	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_3(NO_2)_2m\\H\end{matrix}\right.$	$C_{12}H_9N_3O_4$	Clemm, $C_6H_3(NO_2)_2Br$ auf $C_6H_5NH_2$. Lange dünne scharlachrothe oder rothgelbe glänzende Nadeln; Schmelzpunkt 153°. Wilgerodt, α-$C_6H_3(NO_2)_2Cl$ auf alkoh. H_2S-Lösung von Anilin; Schmelzp. 156—157°.
6	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_2(NO_2)_3a\\H\end{matrix}\right.$	$C_{12}H_8N_4O_6$	Ders., $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ auf $C_6H_5NH_2$. Glänzende Prismen, im reflectirten Lichte scharlachroth, im durchgehenden rothgelb, Schmelzp. 175°.
7	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)m\\C_6H_2(NO_2)_2m\\H\end{matrix}\right.$	$C_{12}H_8N_4O_6$	Austen, $C_6H_2(NO_2)_2Br$ auf m-Nitranilin. Kleine glänzende gelbe Krystalle; Schmelzp. 189°.
8	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)p\\C_6H_2(NO_2)_2m\\H\end{matrix}\right.$	$C_{12}H_8N_4O_6$	Ders., $C_6H_2(NO_2)_2Br$ auf p-Nitranilin. Leichtes gelbes Pulver, leicht löslich in kaltem Eisessig; Schmelzp. 181°.
9	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)m\\C_6H_2(NO_2)_3a\\H\end{matrix}\right.$	$C_{12}H_7N_5O_8$	Ders., $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ auf m-Nitranilin. Schweres krystall. gelbes Pulver oder hellgelbe durchsichtige Krystalle. Schmelzp. 205°.
10	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)p\\C_6H_2(NO_2)_3a\\H\end{matrix}\right.$	$C_{12}H_7N_5O_8$	Ders., $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ auf p-Nitranilin. Rothes krystall. Pulver oder glänzende Nadeln; Schmelzp 216°.
11	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\beta\\C_6H_2(NO_2)_3a\\H\end{matrix}\right.$	$C_{12}H_5N_7O_{12}$	Ders., Nitriren von Nr. 9. Unfühlbares hellgelbes Pulver oder kleine durchsichtige glänzende gelbe Krystalle; Schmelzp. 261°.
12	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\gamma\\C_6H_2(NO_2)_3a\\H\end{matrix}\right.$	$C_{12}H_5N_7O_{12}$	Ders., Nitriren von Nr. 10. Kleine durchscheinende glänzende hellgelbe Prismen mit grünem Reflex; Schmelzp. 230°.
13	$Ba\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\beta\\C_6H_2(NO_2)_3a\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\beta\\C_6H_2(NO_2)_3a\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$	$C_{24}H_6N_{14}O_{24}Ba$	Ders., $Ba(OH)_2$ auf Nr. 11. Dunkel safranrothe Nadeln, explodirt beim Erhitzen.

Nr.	Rationelle Formel	Empirische Formel	Bemerkungen
14	$N\begin{cases}C_6H_3(NO_2)_3?\\C_6H_3(NO_2)_3?\\H\end{cases}$	$C_{12}H_5N_7O_{12}$	Gnehm. Nitriren von Diphenylamin. Durchsichtige hellgelbe Prismen. Schmelp. 238°.
15	$N\begin{cases}C_6H_3(NO_2)_3?\\C_6H_3(NO_2)_3?\\NH_4\end{cases}$	$C_{12}H_8N_8O_{12}$	Ders, NH_3 auf 14. Schön rothe Blättchen.
16	$N\begin{cases}C_6H_2Br(NO_2)_2?\\C_6H_2Br(NO_2)_2?\\H\end{cases}$	$C_{12}H_5N_5Br_2O_8$	Ders., Nitriren von $HN\begin{cases}C_6H_4Br\\C_6H_2Br_2\end{cases}$. Gelbe perlmutterglänzende Blättchen oder rhombische Tafeln. Schmelzp. 235—240—242°.
17	$N\begin{cases}C_6H_3(NO_2)_2Br?\\C_6H_5\\H\end{cases}$	$C_{12}H_8N_3BrO_4$	Austen, $C_6H_5.NH_2$ auf $C_6H_3\begin{cases}(NO_2)_2\beta\\Br_3p\end{cases}$. Schön rothorange feine Nadeln. Schm.-Punkt 120°.
18	$N\begin{cases}C_6H_2(NO_2)_2Br?\\C_6H_3(NO_2)_2?\\H\end{cases}$	$C_{12}H_5N_5BrO_8$	Ders., Nitriren von 17. Kleine braune Blättchen; Schmelzp. 167,5°.
19	$N\begin{cases}C_6H_3(NO_2)_2?\\C_6H_4.C_6H_4.NH_2?\\H\end{cases}$	$C_{18}H_{14}N_4O_4$	Wilgerodt, α-$C_6H_3(NO_2)_2Cl$ auf Benzidin. Bläulich braunrothe Nadeln; Schmelzp. 255°.
20	$N\begin{cases}C_6H_3(NO_2)_2?\\C_6H_4.C_6H_4.NHC_6H_3[(NO_2)_2]\\H\end{cases}$	$C_{24}H_{16}N_6O_8$	Ders., dargestellt aus 19. Gelbes Pulver, löslich in conc. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Schmelzp. 330°.
21	$N\begin{cases}C_6H_3(NO_2)Cl\text{m}\\C_6H_5\\H\end{cases}$	$C_{12}H_8N_2ClO_2$	Laubenheimer. Einwk. von $C_6H_3(NO_2)Cl\text{m}$. NO_2 auf Anilin. Lange glänzende alizarinrothe Nadeln; Schmelzp. 108,5°.

(Sill. Amer. Journ. [3] **13**. 279.)

S. M. Losanitch, Ueber die *Einwirkung von Salpetersäure auf zusammengesetzte Harnstoffe, Guanidine und Urethane.* Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Sulphocarbanilid, Dinitrosulphocarbanilid (vgl. Brückner 1873. 663), Carbanilid und Triphenylguanidin wird in allen Fällen *Tetranitrocarbanilid*, $CO[NHC_6H_3(NO_2)_2]_2$, erhalten. Halbgeschwefeltes Aethylphenylurethan giebt mit Salpetersäure *Dinitrophenyläthylurethan*, $CO(OC_2H_5).NHC_6H_3(NO_2)_2$. (Ber. Chem. Ges. **10**. 690.)

H. W. Vogel, Ueber die *Lichtempfindlichkeit des Purpurins.* Mischt man 10 C.-C. destillirten Wassers mit 10 Tropfen gesättigter Purpurintinctur und 1 Tropfen Ammoniak und vertheilt die so erhaltene schön rosa gefärbte Flüssigkeit in zwei Reagensgläser, umwickelt das eine mit schwarzem Papier und stellt beide ans Licht, so beobachtet man beim Vergleich des bedeckten und unbedeckten Glases die auffallende Bleichung in letzterem, selbst wenn nur blaues Himmelslicht (kein Sonnenlicht) in Wirkung getreten ist, während in dem lichtgeschützten Glase die Flüssigkeit noch nach 2 Stunden fast unverändert erscheint. Dieser Versuch (auch als *Vorlesungsversuch*) geeignet, beweist zur Genüge die starke Lichtempfindlichkeit der alkalischen Purpurinlösung, welche schon früher vom Vf. behauptet, von Schunck und Römer aber angezweifelt worden ist. (Ber. Chem. Ges. **10**. 692.)

E. Schunck und **H. Roemer**, Ueber die *Farbstoffe des Krapps.* 1. *Munjistin.* Diese der Purpuroxanthinsäure ähnliche Substanz wird bei 125° weich und schmilzt bei 135°; bei stärkerem Erhitzen entwickelt sie Kohlensäure und verwandelt sich in Purpuroxanthin. Nachdem die Vff. die Arbeit von Rosenstiehl (S. 53) kritisirt, erheben sie für sich den Anspruch, zuerst unter diesen Verbindungen eine, welche eine Carboxylgruppe enthält, unterschieden zu haben und verlangen, dass ihnen das Untersuchungsfeld, welches sie zuerst eröffnet, d. h. die Darstellung und Untersuchung solcher Glieder dieser Reihe, welche sowohl vom Alizarin als auch vom Purpurin und deren Isomeren durch Substitution von $nCOOH$ für nH entstehen, überlassen bleibe. — 2. *Purpurin.* Ueber diese Mittheilung ist bereits früher referirt. (Chem. N. **35**. 176; Ber. Chem. Ges. **10**. 790.)

E. Baumann, Ueber die *Bildung von Phenol bei der Fäulniss von Eiweisskörpern.* Lässt man Eiweiss mit Wasser und Pankreas ca. 6 Tage bei 40° stehen, so bildet sich neben Indol und einer Anzahl anderer Substanzen, welche Nencki kürzlich beschrieben hat, constant eine gewisse Menge Phenol. Dasselbe ist nicht, wie man vielleicht vermuthen könnte, entstanden durch eine weitere Zersetzung von erst gebildetem Tyrosin; dieses giebt auch bei längerem Stehen mit faulenden Substanzen keine Spur von Phenol; letzteres wird aber in reichlicher Menge gebildet, wenn man eine dem Tyrosin nahe stehende Verbindung, die

Paraoxybenzoësäure, mit Pankreas faulen lässt. Das Auftreten von Phenol bei der Fäulniss von Eiweisskörpern ermöglicht eine Erklärung für das Vorkommen desselben resp. von phenylschwefelsaurem Salze im Harne von Hunden, welche längere Zeit nur mit Fleisch gefüttert worden sind, dasselbe ist nach zahlreichen Beobachtungen zwar nicht constant, aber häufig. (Ber. Chem. Ges. **10**. 685.)

K. Etti, Ueber *Katechin*. (Ann. Chem. **186**. 321.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Emerson-Reynolds, Ueber *Franklandit, ein neues Borat*. Dieses Mineral stammt aus der peruvianischen Provinz Tarapaca und enthält dieselben Bestandtheile wie der Ulexit, nämlich Natrium, Calcium, Bor, Sauerstoff und Wasser, ist aber reicher an Alkali als letzterer. Die aus der Analyse berechnete Formel, zusammengestellt mit der des Ulexits, ist folgende:

$$\text{Ulexit: } [2(NaBO_2) + 2H_2BO_2] + 2[CaO(PO_3)_2 + 2H_3BO_3] + 9H_2O,$$
$$\text{Franklandit: } [2NaBO_2 + 2NaBO] + 2[CaO(BO_2)_2 + 2H_3BO_3] + 9H_2O.$$

(Philos. Magaz. [5] **3**. 284.)

How, Ueber die *relative Zusammensetzung von Ulexit und Franklandit*. Gegen die in der vorstehenden Notiz gegebene Zusammenstellung beider Mineralien spricht sich Vf. insofern aus, als er die Formel des Ulexits für ungenau erklärt. Die Verschiedenheit beider bestehe darin, dass für 1 Mol. Na_2O im Ulexit 3 Mol. Wasser im Franklandit enthalten sind, sondern vielmehr darin, dass der letztere vom ersteren sich durch ein Plus von 1 Mol. Natriummetaborat Na_2O,B_2O_3 unterscheidet. (Chem. N. **35**. 189.)

Alb. H. Chester, Ueber die *Identität des sogen. Peganits von Arkansas mit dem Variscit von* Breithaupt *und dem Callainit von* Damour. (Sill. Amer. J. [2] **13**. 295.)

Alb. H. Chester, Ueber eine *faserige Varietät des Sepiolits von Utah*. (Sill. Amer. J. [3] **13**. 296.)

J. Emerson-Reynolds, Ueber die *Zusammensetzng des Bievrits*, bestimmt nach Early's Methode. Dieselbe entspricht der Analyse zufolge der Formel $Fe_2O_3,6RO,4SiO_2$, worin $6RO$ gleich $4(Fe,Mn)O + 2CaO$ ist. (Philos. Magaz. [5] **3**. 287.)

J. Schmid, Das *Schwefelvorkommen* in Swoszowice in Galizien. (Oest. Ztschr. **25**. 199.)

R. Fresenius, *Schwefelwasserstoff in alkalischen Säuerlingen*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 688.)

7. Analytische Chemie.

M. M. P. Muir, Methode zur *Nachweisung geringer Mengen Wismuth*. Vf. hat gefunden, dass folgende Lösung (vgl. Schneider, Unters. üb. d. Wismuth, Pogg. Ann. **88**. 45.) ein sehr empfindliches Reagens auf Wismuth ist: 12 Grm. krystallisirte Weinsäure und 4 Grm. Zinnchlorür werden in Kalilauge gelöst, so dass eine klare Flüssigkeit von alkalischer Reaction entsteht. Diese muss beim Erhitzen auf 60—70° noch klar bleiben. Die zu prüfende Lösung wird nun mit einer hinreichenden Menge von Weinsäure versetzt, erwärmt und durch Kali schwach alkalisch gemacht. Endlich setzt man einige C.-C. der Zinnchlorürlösung (welche Vf. das „Schneider'sche Reagens" zu nennen vorschlägt) hinzu und erwärmt einige Minuten auf 60—70°. Ist Wismuth zugegen, so entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. 1 Thl. Wismuth kann auf diese Weise noch in 210000 Thln. Flüssigkeit entdeckt werden. Bevor man die Probe anwendet, muss man sich indess von der Abwesenheit von Quecksilber überzeugen. Kupfer und Mangan stören wenig, Blei, Arsen, Antimon, Eisen, Kobalt und Nickel gar nicht. (Chem. N. **35**. 176.)

Field bemerkt hierzu, dass die Fällung von Bleijodid als eine äusserst empfindliche Reaction auf Wismuth gelten kann. Ist kein Wismuth zugegen, so wird das Bleijodid mit seiner gewöhnlichen Farbe gefällt. Sobald nur $^1/_{1000}$ Wismuth vorhanden ist, so erscheint es weit dunkler gefärbt. (Chem. N. **35**. 176.)

H. Hager, *Untersuchung des Mehles und Brotes*. Aus des Vf. „Pharmac. Praxis". (Pharm. C.-H. **18**. 154.)

E. W. Davy, Ueber ein *neues chemisches Reagens für Weingeist*. Vf. machte gelegentlich die Beobachtung, dass eine Molybdänsäurelösung, in conc. Schwefelsäure mit Weingeist vermischt, dieselbe tief azurblaue Färbung annimmt, wie mit kräftig reducirenden Substanzen, z. B. Zinnchlorür, Eisenvitriol etc. Es stellte sich heraus, dass auch hier eine Reduction der Säure eintritt und der durch den Weingeist erzeugte blaue Körper alle Merkmale der blauen Verbindung besitzt, welche entsteht, wenn die Molybdänsäure oder deren Salze mit verschiedenen reducirenden Substanzen in Berührung kommen (molybdänsaures Molybdänoxyd). Unter gewissen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt hat sich diese Reaction des Weingeistes auf Molybdänsäure als sehr empfindlich erwiesen. Am besten verfährt man folgendermaassen. In einem Porcellanschälchen erwärmt man 3—4 Tropfen Molybdänsäurelösung schwach und setzt dann 1 bis 2 Tropfen der zu prüfenden Flüs-

sigkeit hinzu, worauf sofort oder nach wenigen Minuten die blaue Farbe zum Vorschein kommt, wenn Weingeist zugegen ist. Enthält die Flüssigkeit sehr viel Wasser, so muss man, um die Farbe hervorzurufen, die Lösung des Reagens etwas länger erwärmen, bevor man die zu prüfende Flüssigkeit hinzusetzt. Das Erwärmen darf nicht über 100° geschehen. Zur Darstellung des Reagens löst man 1 Theil Molybdänsäure in 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Vf. bemerkt, dass dieselbe Reaction auch die übrigen Alkohole der Fettreihe, wie auch Aethyläther und Aldehyd geben, wodurch der Werth der Reaction allerdings etwas verringert wird; doch leiden auch die übrigen Prüfungsmethoden mehr oder weniger an diesem Uebelstande. (Pharm. J. and Transact.; Pol. Notizbl. **32.** 138.)

H. Hager bemerkt in Bezug auf vorstehende Notiz, dass das daselbst empfohlene Reagens nichts Anderes als eine concentrirte Form des länger als 10 Jahre bekannten Fröhde'schen Reagens ist, welches zuerst als Morphinreagens und dann vielfach auf andere organische Substanzen angewendet, aber nirgends als ein specifisches Reagens befunden wurde. Vf. bemerkt, dass ihm die Reaction auf Weingeist nicht gelungen ist. (Pharm. Centralh. **18.** 153.)

F. A. Flückiger, *Nachweis des Fuchsins in Wein und Fruchtsäften.* Vf. weist zunächst auf eine Schrift von **Stierlin** über Weinfälschung hin, in welcher die Mittel zur Nachweisung des Fuchsins kritisch auseinandergesetzt sind. Dieser stellt mit Recht das Verfahren in den Vordergrund, schliesslich einen Färbungsversuch mit dem aus dem verfälschten Wein dargestellten Fuchsin auszuführen, indem der gefärbte Faden dann als Belegstück dem Gutachten beigegeben werden kann. Flückiger macht seinerseits auf das Verhalten des Chlors und Broms zu Fuchsin aufmerksam. Letzteres wird durch dieselben nicht nur nicht gebleicht, sondern im Gegentheil weit dunkler gefärbt. Verdünnt man eine Fuchsinlösung bis zu schwacher Färbung und fügt Chlorwasser zu, so verdunkelt sich die Flüssigkeit höchst auffallend und wird missfarbig. Lässt man in die verdünnte Fuchsinlösung etwas Bromdampf fallen, so entsteht eine ebenfalls sehr reiche violette Färbung oder nach einiger Zeit violette Flocken; in beiden Fällen ist die dunklere Färbung sehr beständig. Der Farbstoff des Weines und der Himbeeren hingegen wird durch Brom und Chlor augenblicklich zerstört. Fuchsin in Wein und Himbeersyrup ist daher auf den ersten Schlag zu erkennen, wenn man den Bleichungsversuch mittels Chlorwassers oder Bromdampfes vornimmt; unverfälschte Waare wird hellgelblich, während Fuchsin Färbungen veranlasst, welche weit dunkler aussehen als die Probe. Die geringe Haltbarkeit der natürlichen Fruchtfarbstoffe dem Brom und Chlor gegenüber ist um so auffallender, als sie der Salpetersäure von etwa 1,20 spec. Gew. sehr gut widerstehen. (Schweiz. Wochenschr. für Ph.; Ph. Centralh. **18.** 105.)

8. Technische Chemie.

G. Lunge, Notizen aus der *Soda-Industrie.* Besprechung verschiedener Stellen aus den Artikeln, welche Ch. T. Kingzett unter dem Titel: „Geschichte, Producte und Processe der Soda-Industrie" in der Zeitschrift „Iron" veröffentlicht hat. (Pol. J. **224.** 195.)

A. v. Kerpely, Qualität und Beschaffenheit ungarischer *Eisensorten.* (Oest. Ztschr. **25.** 209.)

Clerc's *Zinkhohofen.* (Pol. J. **224.** 179.)

W. Michaelis, Zur *Werthstellung des Cementes.* (D. Bauzeitg. 1876; Pol. J. **224.** 188.)

A. Kielmeyer, *Cochenilleroth für Wolldruck.* (Pol. J. **224.** 96.)

Notizen *aus der Seidenfärberei*: Entschälen, Bleichen, Weissfärben, Strecken, Beschweren, eigentliches Färben. (C.-Bl. für Textilind. 1876. 252; Pol. J. **224.** 99.)

L. Grotowsky, Ueber den gegenwärtigen Stand der *Paraffin- und Mineralöl-Gewinnung in der Provinz Sachsen.* (Ztschr. f. B.-, Hütten- und Salinenw. **24.** 351.)

Mercier, *Verhalten des Schwefelkohlenstoffes zu erstarrendem Oele.* Wenn man Oele, namentlich trocknende, mit geringen Mengen Chlorschwefel (S_2Cl_2) behandelt, so werden dieselben in eine feste geschwefelte Masse verwandelt, welche beinahe die Elasticität des Kautschuks hat und vollkommen transparent ist. Setzt man in dem Augenblicke, in dem die Mengung Statt findet, eine flüchtige in dem Oele lösliche Flüssigkeit hinzu, z. B. Benzin, Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff, so tritt ebenfalls Erstarrung ein, wobei die flüchtige Flüssigkeit wie durch ein Netzwerk eingeschlossen wird, aus dem sie nur langsam entweichen kann. Bei mehreren Versuchen konnten bis 70 p. c. Schwefelkohlenstoff eingeschlossen werden. Das Gemenge bildete eine gallertartige Masse, welche wie Quittenschleim aussah. Die Erstarrung von 400 Grm. erfolgte in Zeit von $1^1/_2$ Stunde; die Temperatur stieg dabei um 3°. Diese feste Masse lässt sich schwer entzünden; es verbrennt dann der Schwefelkohlenstoff allein, während das geschwärzte Oel zurückbleibt. Die Masse kann auf 100° erhitzt werden, ohne zu schmelzen. Bei 160° wird sie schwarz und entzündet sich auch dann nicht leicht. Am leichtesten erstarrt Leinöl, namentlich dann, wenn es zuvor mit Bleiglätte oder Mangansuperoxyd erhitzt wurde. Solches festgewordenes Leinöl bläht sich in Schwefelkohlenstoff wie Kautschuk auf, ohne damit eine richtige Lösung zu geben. Bei

Anwendung grösserer Mengen Chlorschwefel färbt sich das Oel mehr und mehr, erhitzt sich dabei und giebt den Schwefelkohlenstoff wieder ab; durch eine solche Vulcanisation erlangt das Gemenge ein hornartiges Ansehen, ist aber zerbrechlich und lässt sich zwischen den Fingern zerreiben, indem es dabei den grössten Theil des Chlorschwefels verliert. Der Verlust findet an der Oberfläche Statt, welche sich beim Zerreiben vergrössert. Wenn die Erstarrung durch weniger als 10 p. c. Chlorschwefel bewirkt wird, so ist das Product leimartig, lässt sich nicht pulverisiren und verliert den Schwefelkohlenstoff, den es einschliesst, schwer. Ein solches Gemenge mit 70 p. c. Schwefelkohlenstoff wurde 20 Cmtr. tief in die Erde vergraben und hatte in weniger als 2 Tagen 54 p. c. an Gewicht verloren. Die Masse war hierdurch auf eine gewisse Tiefe hin wie entglastes Glas opak und porös geworden.

Ein im Laboratorium aufbewahrter Theil derselben Masse hatte nach 24 Std. 24 p. c., nach 48 Std. 26 p. c. und nach 72 Std. 27 p. c. an Gewicht verloren und war dadurch härter, aber nicht opak geworden. Bringt man in eine Barometerröhre Schwefelkohlenstoff und in eine andere etwas fest gewordenes Oel mit 70 p. c. Schwefelkohlenstoff, so beträgt die Depression des Quecksilbers in der ersten Röhre bei 19° 282 Mmtr., in der zweiten nur 218 Mmtr.; in der ersteren tritt diese Depression sofort ein, in der zweiten nur allmälig. Bei der Reaction des Chlorschwefels auf das Oel bildet sich Chlorwasserstoffsäure, welche man sättigen kann, wenn man in dem Augenblicke, wo die Mischung vorgenommen wird, noch etwa 10 p. c. kohlens. Kalk oder gelöschten Kalk zusetzt. (C. r. 84. 916.)

Ueber das Gay-Lussac'sche Volumgesetz,

von

H. Sainte-Claire Deville.

In seiner Abhandlung über das Avogadro'sche Gesetz (S. 377) hat Wurtz auf die Einwände geantwortet, welche Vf. gegen eine Arbeit von Troost über das Chloralhydrat vorgebracht hatte. Er geht in dem Folgenden näher darauf ein.

Zunächst bemerkt er, dass er das Gay-Lussac'sche Gesetz ganz anders auffasst als Wurtz. Der Begriff der Aequivalenz, wie er durch Wenzel in die Wissenschaft eingeführt und von Berzelius in seinem berühmten Werke über die chemischen Proportionen angenommen worden ist, hat durch die Analyse von Salzen zu dem Gesetze geführt, welches die Gewichtsmengen der Elemente bestimmt, wenn sie sich unter einander verbinden. Das Gay-Lussac'sche Gesetz giebt die Relation, welche zwischen den Aequivalentgewichten und den Volumen gasförmiger Substanzen besteht, sobald sich diese miteinander verbinden. In der That braucht man, um 39 Grm. Kalium in Oxyd zu verwandeln, 5,6 Lit. Sauerstoff, und um dieselbe Menge Kalium in Chlorür zu verwandeln, 11,2 Lit. Chlor. Um dasselbe Resultat mit Chlorwasserstoffsäure zu erreichen, braucht man für 39 Grm. Metall 22,4 Lit. Säure und 44,8 Lit. Salmiakdampf. Die Mengen: 5,6 Lit. Sauerstoff, 11,2 Lit. Chlor, 22,4 Lit. Chlorwasserstoff und 44,8 Lit. Salmiakdampf sind also der gleichen Menge Kalium äquivalent, und da diese Volumen sich wie 1:2:4:8 verhalten, so sagt man, indem man 5,6 als Volumeinheit annimmt, dass das Volumäquivalent des Sauerstoffes 1, das des Chlors 2, das der Salzsäure 4 und das des Salmiakdampfes 8 ist.

Diese Thatsachen und noch viele andere, welche Gay-Lussac selbst beigebracht hat, führten ihn zur Aufstellung des Gesetzes, welches seinen Namen trägt und welches er in Ausdrücken grösster Einfachheit u. grösster Genauigkeit ausgesprochen hat. Das von Wurtz behandelte Gesetz: Gleiche Volumen von Gasen u. Dämpfen enthalten die gleiche Zahl von Molekülen", welches man das Avogadro'sche Gesetz nennt, ist eine einfache* Hypothese, welche ohne das Gay-Lussac'sche Gesetz gar keinen Sinn hat. Denn sobald es einmal gegeben ist, kann man daraus ohne eine

---

* Oder vielmehr eine doppelte Hypothese: 1. die Hypothese, dass die Körper aus Atomen bestehen, 2. dass das gleiche Volum die gleiche Zahl von Molekülen enthält.

petitio principii das Volumgesetz nicht ableiten, ebenso wenig wie das Gesetz der multiplen Proportionen aus der Atomenhypothese abgeleitet werden kann.

Vf. will nun zeigen, wie man auf Grund der modernen Entdeckungen die aufgeworfenen Fragen in aller Strenge erörtern kann, indem man von wohl constatirten Thatsachen ausgeht und sich auf wohl begründete Analogien stützt.

Aus dem oben Gesagten folgt, dass äquivalente Mengen einfacher oder zusammengesetzter Körper 1, 2, 4 u. 8 Vol. Dampf einnehmen können. In Bezug auf diejenigen Stoffe, welche 2 oder 4 Vol. repräsentiren, herrscht keine Meinungsverschiedenheit, und was die anderen betrifft, welche 8 Vol. repräsentiren, so verweist Vf. auf eine später zu bringende Abhandlung. Jetzt will er nur von den einfachen Körpern, wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor und Arsen sprechen.

Die Vertreter der Atomtheorie geben dem Sauerstoffe und dem Schwefeldampfe 2 Vol. und gelangen dazu, indem sie die Aequivalente dieser Körper verdoppeln: O = 16 statt 8 und S = 32 statt 16. Diese Verdoppelungen haben nur einen, aber schwer wiegenden Nachtheil. Die Aenderung der Schreibweise, welche dadurch nothwendig wird, bringt eine grosse Complication in den Formeln der anorganischen Chemie hervor, ohne die der organischen in einer nützlichen Weise zu vereinfachen. Uebrigens ist es zu bedauern, dass sie durch eine Hypothese eingeführt worden sind, deren Ueberflüssigkeit später dargethan werden soll.*

Die Analogie des Phosphors und des Arsens mit dem Stickstoffe in Verbindungen einer gewissen Art wurde durch die neueren Untersuchungen von Bunsen, P. Thenard, Hofmann u. A. dargethan; trotzdem zeigt der Versuch, dass jene beiden Körper nur 1 Vol. Dampf entsprechen wie der Sauerstoff und Schwefel, während der Stickstoff 2 Volumen repräsentirt. Man hat vergebens gehofft, dass Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen für diese Körper die genannte Anomalie beseitigen würden; die Versuche, welche Vf. gemeinschaftlich mit Troost bei Temperaturen zwischen 1040 u. 1400° ausgeführt hat, haben auch unter diesen Umständen immer nur 1 Vol. Dampf ergeben.

Man kann nun aber ohne alle Hypothese und nur durch Vergleichung wohl begründeter Thatsachen diese anscheinenden Widersprüche beseitigen. Lässt man nach Houzeau conc. Schwefelsäure auf Bariumsuperoxyd einwirken, so erhält man bei niedriger Temperatur Ozon, dessen Dichte nach den Untersuchungen von Soret und anderen Chemikern $1^1/_2$ Mal so gross als die des gewöhnlichen Sauerstoffes ist. Nimmt man hiernach, wie geschehen ist, an, dass der Sauerstoff im Bariumsuperoxyde als Ozon enthalten ist, so wird sein Volumäquivalent durch $^2/_3$ oder $^4/_3$ repräsentirt. Wenn man ferner bei ungefähr 500° eine Schwefelverbindung zersetzt, welche unter diesen Umständen den Schwefel in Dampfform abgiebt, so besitzt dieser Dampf eine Dichte, welche 3 Mal so gross ist als die Dichte des Schwefeldampfes bei 860°. Man könnte hieraus schliessen, dass das Volumäquivalent des Schwefels $^1/_3$ oder $^2/_3$ ist, wie man es lange Zeit gethan hat, ohne gegen die Logik und gegen das Gay-Lussac'sche Gesetz zu verstossen.

Endlich haben Schönbein, Ch. Sainte-Claire Deville und Schrötter gezeigt, dass der Sauerstoff, der Schwefel und der Phosphor, ohne das Vermögen zu verlieren, schweflige Säure und Phosphorsäure zu geben, doch in einen anderen Zustand unter Annahme neuer chemischer und physikalischer Eigenschaften übergehen können. Es sind hiermit die Entdeckungen des Ozons, des unlöslichen Schwefels und des rothen Phosphors gemeint.

---

* Vf. weist hierbei auf das, was Dumas in seiner „Philosophie chimique" (S. 258 und 269) gesagt hat. Es ergiebt sich daraus, dass diese Frage bereits im J. 1836 discutirt worden ist.

Favre, Silbermann und Berthelot* haben nachgewiesen, dass der Schwefel und der Phosphor unter diesen verschiedenen Zuständen wesentliche Verschiedenheiten in Bezug auf die Constitutionswärme zeigen, deren verschiedene Mengen sich in dem Augenblicke, wo diese Körper Verbindungen eingehen, messen lassen. Das Ozon ist nach den neueren Untersuchungen von Berthelot ein explosiver oder exothermischer Körper, d. h. er entwickelt bei seinem Uebergange in gewöhnlichen Sauerstoff Wärme und verliert zu gleicher Zeit seine chemische Activität, sowie einen Theil seiner Dichte; auch vermindert sich, indem das Ozon in continuirlicher Weise unter der Einwirkung von Wärme zersetzt wird, sein Ausdehnungscoëfficient regelmässig mit der Temperatur. Dieses Verhalten, welches allgemeiner ist, als man glaubt, stellt das Ozon mit dem Selen- und dem Schwefeldampfe in Analogie, dessen Dichte zu gleicher Zeit mit dem Ausdehnungscoëfficient von 6,6 bis auf 2,2 abnimmt, wenn man von 500° auf 860° steigt, wie Vf. und Troost gezeigt haben.

Nun aber ist der Act einer chemischen Verbindung entweder mit einer Entwickelung latenter Wärme, welche die Elemente abgeben, oder mit einer Absorption von Wärme, welche die Elemente aufnehmen, verbunden, so dass die Natur dieser sich nothwendig im Augenblicke der Verbindung ändert, gerade so wie die Natur des Sauerstoffes, Schwefels und Phosphors sich ändert, sobald diese Körper Constitutionswärme abgeben oder aufnehmen. Man muss daher sagen, dass weder Sauerstoff, noch Schwefel, noch Phosphor, noch Arsen wenigstens nicht so, wie wir sie kennen, in der schwefligen Säure, in dem Phosphor- und Arsenwasserstoffe existiren, und man kann alle möglichen Hypothesen über ihre Dichte in den Verbindungen machen, ohne auf die Atom- und Molekülhypothese zu recurriren.

Aber wenn man die wahren Dampfdichten mit den Aequivalenten vergleicht, so findet man Elemente, deren Dampfdichten mit ihrem thermischen oder isomerischen Zustande variiren; diese Variation, welche in einfachen Verhältnissen erfolgt, thut dem Volumgesetze, wie es von Gay-Lussac ausgesprochen ist, keinen Eintrag, während es die Avogadro'sche Hypothese compromittirt.

Kurz, die neueren Entdeckungen haben das Gay-Lussac'sche Gesetz in keiner Weise aufgehoben, und weder die alten noch modernen Hypothen haben etwas hinzugefügt. (C. r. **84**. 1108.)

---

* Wärmeentwickelung bei der isomeren Umwandlung des Sauerstoffes und des Schwefels:

Sauerstoff umgewandelt in Ozon für O_3 = 24 Grm.	—14830 Cal.	(Berthelot)
Oktaëdr. Schwefel umgewand. in unlöslichen für S=16 Grm.:		
gegen 18°	= 0	(Berthelot).
gegen 112°	> 0	
Unlöslicher Schwefel in amorphen löslichen	+ 40 Cal.	
Amorpher löslicher Schwefel in oktaëdrischen	— 40 „	
Prismatischer Schwefel in oktaëdrischen	+ 40 „	(Mitscherlich).
Weicher Schwefel in oktaëdrischen	+ 200 „	(Regnault)

(Diese letztere Zahl variirt je nach den Umständen, unter welchen der weiche Schwefel entsteht.)

Kleine Mittheilungen.

Galvanoplastische Versuche; von Fr. Heeren. Der Ausführung galvanoplastischer Arbeiten tritt nicht selten die Schwierigkeit entgegen, dass das Kupfer, wenn die Form bedeutende Vertiefungen enthält, sich an allen vorspringenden Stellen rasch und in Menge absetzt, während die Vertiefungen gewöhnlich mehr oder weniger ungedeckt zurückbleiben. Auf Grund längerer Versuche empfiehlt der Vf. folgende drei Methoden zur Vermeidung dieses Uebelstandes:

1. Es wurde eine Gypsform mit einer röhrenförmigen, etwa 5 Cmtr. betragenden Vertiefung, nachdem sie mit Wachs getränkt und gut graphitirt worden, in eine mit verdünnter Schwefelsäure (10 Vol. Wasser auf 1 Vol. Schwefelsäure) gefüllte Schale gelegt, in welcher sich auch eine als Anode dienende Kohlenplatte befand, der negative Leitungsdraht bis auf den Boden der Vertiefung herabgeführt, so dass er die Graphitirung hier berührte, und nun etwas Kupfervitriol in kleinen Krystallen hineingeworfen. Zwei kleine Daniell'sche Elemente lieferten den elektrischen Strom. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Kupfervitriol nachgeworfen, bis sich annehmen liess, dass sich der untere Theil der Vertiefung hinreichend stark mit Kupfer bedeckt habe, worauf dann durch allmälig vermehrte Füllung mit Vitriolkrystallen die Verkupferung bis zur Mündung der Vertiefung hinauf fortgesetzt wurde. Hätte man die Vertiefung gleich Anfangs mit Vitriolkrystallen oder Vitriollösung gefüllt, so würde zwar auch der Absatz des Kupfers am Boden da, wo der Leitungsdraht die Graphitirung berührte, begonnen haben, er würde aber rasch an den Seitenwänden emporgestiegen sein, und es würde sich fortan nur in den oberen, der Anode näheren Regionen, nicht aber in der Tiefe Kupfer abgesetzt haben.

2. Das vorstehende Verfahren, die Verkupferung vom Boden aus zu beginnen und erst durch successives Nachschütten von Kupfervitriol nach und nach zu den höheren Schichten fortzuschreiten, lässt sich in der Weise vereinfachen und umkehren, dass man gleich Anfangs die ganze Vertiefung bis an den Rand mit Kupfervitriol füllt und den negativen Leitungsdraht nicht auf den Boden herabführt, sondern ihn in der Nähe des Randes mit der Graphitirung in Berührung bringt. Es beginnt nun der Absatz des Kupfers zuerst oben am Rande und dauert hier so lange fort, als noch Kupfer vorhanden ist. Sobald aber die oberen Schichten der Flüssigkeit erschöpft sind, wendet sich der Strom der tieferen zu, wo sich nun ebenfalls die Seitenwände mit Kupfer bekleiden, und so geht es bis zum Boden fort. Eine zweite Füllung verdoppelt dann die Stärke der Kupferschicht etc., ja es lässt sich selbst die Dicke des einer jeden Füllung entsprechenden Kupferabsatzes annähernd berechnen.

3. Das dritte, nach Vf's. Erachten beste Verfahren ist wieder etwas anders. Man füllt die ganze, natürlich gut graphitirte Höhlung bis an den Rand mit Kupfervitriol und bringt den negativen Leitungsdraht ebenfalls oben, nahe unter dem Rand mit der Graphitirung in Berührung, worauf dann der Absatz des Kupfers oben beginnt. Nun aber statt, wie bei dem vorigen Verfahren 2, das Nachfüllen so lange auszusetzen, bis sämmtlicher Vitriol zersetzt worden, hält man die Höhlung durch öfteres Nachfüllen so lange ganz gefüllt, bis der Kupferabsatz oben bis zu der gewünschten Stärke angewachsen ist. Von nun an hält man die Füllung auf etwa $^3/_4$ der Höhe, dann auf $^1/_2$ u. s. f., um successiv den Kupferabsatz den tieferen Regionen zuzuführen; denn da in den oberen Regionen sich nur noch kupferfreie Säure findet, hört hier das Wachsthum der Verkupferung und mit ihm der Durchgang des elektrischen Stromes auf, der sich nun den tiefer liegenden Schichten zuwendet. Bei diesen Methoden ist die Form von kupferfreier Säure umgeben und überdeckt, und es wird nur in die auszukleidenden Höhlungen der erforderliche Kupfervitriol in zerkleinerten Krystallen eingeworfen. (Mitth. d. Gew.-V. f. Hann. 1876. 225; Pol. J. **224**. 106.)

Anweisung zur Fermentation von Blauholz. Die Fermentation des geschnittenen Blauholzes geschieht am besten auf folgende Weise: Auf 100 Pfund trockne Spähne nimmt man 30 Pfund reines weiches Wasser. Man breitet das Holz 1 bis 2 Zoll hoch aus und bringt das Wasser mittels einer recht feinen Brause darauf; das Wasser muss ganz gleichmässig vertheilt werden, denn nur, wenn das Holz ganz gleichmässig angefeuchtet ist, wird die Fermentation eine vollkommene werden. — Nach der Anfeuchtung wird das Holz zu einem recht hohen Haufen aufgeschaufelt und festgetreten. Nachdem das Holz so 14 Tage gelegen, sticht man den Haufen wieder auf, breitet das Holz gleichmässig aus und setzt dem ursprünglichen Gewicht des trockenen Holzes noch 10 Pfund Wasser per 100 Pfund Holz zu; nachdem die gleichmässige Anfeuchtung vollendet, schaufelt man das Holz wieder in einen hohen Haufen zusammen. Nach Verlauf von weiteren 8 Tagen wird so behandeltes Blauholz den Zwecken der Färberei vollständig entsprechen. Hierbei ist noch Folgendes unbedingt zu beobachten: 1. Das Holz muss an einem dunkelen, frostfreien und der Circulation gesunder Luft nicht versperrten Orte gelagert sein. Es eignet sich also hierzu am besten ein guter Keller mit Luftzügen. 2. Das Holz darf nicht etwa in einem früheren Pferdestalle oder in der unmittelbaren Nähe einer Secretgrube gelagert werden, weil schon Ammoniakgase, welche an solchen Orten sich immer bilden, den Farbstoff des Blauholzes nicht fördern, sondern geradezu zerstören. Aus eben diesem Grunde sind alle Zusätze zum Anfeuchtungswasser, wie Soda, Lauge, Urin etc. unbedingt zu vermeiden. Es ist darauf zu sehen, dass das Wasser frei von Kalk ist, weshalb schon

Brunnenwasser gewöhnlich untauglich zur Fermentation ist; enthält Brunnenwasser aber, was sehr häufig vorkommt, schwefelsauren Kalk, so ist es zur Anfeuchtung von Blauholz geradezu zu verwerfen. Das einzige gute Mittel, welches es giebt, die Fermentation des Blauholzes zu befördern, ist die Anwendung von Leimwasser. Man nimmt auf 30 Pfd. Anfeuchtungswasser 2 Pfd. guten Leim, welcher natürlich zuvor in dem Wasser gelöst werden muss, und feuchtet hiermit 100 Pfd. Blauholz gleichmässig an; so behandeltes Holz kann man ein paar Tage nach der Anfeuchtung mit vollem Erfolge verfärben; nur ist hierbei darauf zu halten, dass das Anfeuchtungswasser mindestens 20° R. warm sei und dass die Operation an einem Orte geschieht, wo die Temperatur nicht unter 15° R. sinkt. Der Glaube, dass man hierdurch das Holz verbessere, ist ein irriger, man bewirkt durch den Leim lediglich, dass der Farbstoff dadurch frei wird. Man erreicht das gewünschte Resultat in ein paar Tagen, während man bei Anfeuchtung durch gutes fliessendes Wasser 3 Wochen zur Erreichung desselben braucht. Bei der Anfeuchtung mit Leimwasser ist darauf zu achten, dass der Leim frei von Alaun oder anderen Beizen ist. (Pol. Notizbl. **32.** 156.)

Analysen einiger Sorten Anilinroth, von Ladureau.

I. Grenat von Schlumberger zu 15,20 M. II. Grenat extra von Schlumberger zu 12,80 M.
III. Carmeisin v. Lazard Godchaux zu 8,80 M. IV. Fuchsin v. Max Singer u. Lazard zu 12,80 M.
V. Fuchsin ohne Fabriksmarke zu 19,20 M. VI. Fuchsin Dusieux, extra-double zu 16 M.
VII. Zum Vergleiche eine Fuchsinsorte ältesten Datums der Gesellschaft „La Fuchsine" zu 43,20 M., der Preis immer pro Kgrm. verstanden.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Wasser	7,85	6,60	7,15	12,63	18,10	18,56	17,90
Mineral. Verunreinigungen	3,06	5,10	2,10	2,54	0,50	4,56	0,90
Harzige Bestandtheile	20,14	18,70	20,43	10,65	6,22	1,50	30,94
Reiner Farbstoff . .	68,95	69,60	70,32	74,18	75,18	75,38	50,26
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die mineralischen Verunreinigungen enthalten Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, kohlensaure Alkalien und Erdalkalien. Die in der Kälte harzigen, in der Wärme theerartigen Bestandtheile sind in Wasser, sogar in heissem Wasser, unlöslich; sie begleiten alle Anilinfarben, sowohl die rothen, als die blauen und violetten, und zwar correspondirt ihre Zusammensetzung nach der Ansicht L's. je mit der Zusammensetzung des Farbstoffes, in welchem sie vorkommen. Sie sind ebenfalls Farbstoffe, aber nur in heissem Alkohol, noch besser in Essigsäure, sogar sehr verdünnter, löslich. Aus obiger Tabelle ersieht man, wie es der Technik allmälig gelungen ist, den Gehalt des Anilinrothes an diesen in Wasser unlöslichen harzigen Verunreinigungen von 36 bis auf 1,5 p. c. herunter zu bringen; zugleich zeigen die Daten, wie der Marktpreis auch der neueren Sorten Anilinroth nicht immer im Verhältnisse zum effectiven Gehalte derselben an wirklichem wasserlöslichen Farbstoffe steht. (Mon. ind. belge 1876. 534; Pol. J. **224.** 111.)

Neues Verfahren zur Darstellung alkalischer Sulphüre, Carbonate u. Sulphocarbonate, von C. Vincent. Schwefelbarium, erhalten durch Reduction von schwefelsaurem Baryt mit Kohle, wird in Wasser gelöst und damit eine Lösung von schwefelsaurem Kali in äquivalenter Menge versetzt. Beide setzen sich glatt zu Schwefelkalium und schwefelsaurem Baryt um. Durch Decantiren trennt man die Laugen. Löst man in diesen eine neue Portion schwefels. Kali auf und verfährt wie zuvor, so gewinnt man eine concentrirtere Lösung von Schwefelkalium etc. Behandelt man diese Laugen mit Kohlensäure, so erhält man unter Schwefelwasserstoffentwickelung kohlens. Kali, welches man durch Eindampfen trocknet. So lässt sich auf verhältnissmässig einfache Weise das Kaliumsulphat in Carbonat verwandeln, während diese Umwandlung nach dem Leblanc'schen Processe Unbequemlichkeiten bietet. Auch Kaliumsulphocarbonat lässt sich auf diesem Wege leicht darstellen, wenn man die Lösung des Schwefelkaliums mit Schwefelkohlenstoff schüttelt und auf 50° erwärmt. (C. r. **84.** 701.)

Technische Notizen.

Ein Mittel, um die Fällungszeit des Holzes zu erkennen; nach Prillieux. Bekanntlich hat die Fällungszeit den grössten Einfluss auf die Dauerhaftigkeit des Holzes und ist es daher von grossem Werthe, constatiren zu können, ob das Holz in den Wintermonaten oder in den Sommermonaten gefällt wurde. Im Winter bereitet sich die Baumpflanze ihre Nahrung für den Sommer in Form von Stärkekörnchen, die sich im Holze des Stammes ansammeln: diese Stärketheilchen vergehen im Frühjahr, wenn der Saft in Bewegung kommt. Sie zertheilen sich und füllen mit dem Safte zugleich das Holz und die Zweige bis in die feinsten Spitzen, sowie sie auch in das

Blattwerk eindringen. Um nun die Zeit der Fällung zu constatiren, braucht man nur am Wurzelende des zu untersuchenden Stückes durch einen Schnitt das frische Holz bloszulegen und die Schnittfläche mit Jodwasser zu befeuchten. Hierdurch werden an gewissen Stellen, wo sich im Winter Stärketheilchen angesammelt haben, dunkelblaue Flecke sichtbar werden, während, wenn der Stamm im Frühjahr oder im Sommer gefällt ist, nur schwache gelbliche Flecke zum Vorschein kommen. (Ind.-Bl. 14. 87; Pol. Notizbl. 32. 128.)

Production der Berg- und Salzwerke im Preuss. Staate im Jahre 1876.

Producte	Production in Ctr.	Werth in Mk.	Mithin für 1876 mehr (weniger) als 1875*	
			Prod. in Ctr.	Werth in Mk.
A. Bergwerke.				
1. Steinkohlen	689,324,980	225,826,471	20,938,991	(28,766,090)
2. Braunkohlen	179,702,447	31,402,208	12,897,265	1,836,787
3. Eisenerze	51,445,009	17,346,737	(443,442)	(1,954,074)
4. Zinkerze	10,626,295	12,949,215	1,322,102	320,395
5. Bleierze	2,256,881	20,103,912	99,324	(713,482)
6. Kupfererze	6,005,574	6,944,922	526,491	383,555
7. Manganerze	178,840	378,255	(62,346)	(157,305)
8. Schwefelkies	2,216,040	2,107,219	(265,494)	(469,229)
9. Silber- und Golderze	92	99,415	(25)	27,466
10. Kobalterze	3,167	76,302	(883)	(2,843)
11. Nickelerze	7,219	43,402	2,770,4	7,991
12. Antimonerze	479	3,705	170	1,210
13. Arsenikerze	28,133	42,200	(17,925)	(40,700)
14. Sonstige Vitriol- u. Alaunerze	531,411	38,727	(113,066)	(9,400)
15. Bitumen				
a. Asphalt	400,000	200,000	(10,000)	(46,000)
b. Erdöl	900	29,034	130	4,194
B. Salzwerke.				
1. Steinsalz**	1,612,558	486,536	4,401	(47,875)
2. Sonstige Mineralsalze:				
a. Kalisalz	3,870,921	1,427,772	617,700	224,000
b. Bittersalz	702	19,961	83	(14,277)
3. Siedesalz	4,487,857	5,622,218	129,346	25,247

* Ueber die Production des Jahres 1875 vergl. C.-Bl. 1876. 688.

** Einschliesslich der für die Siedung aufgelösten Mengen von 342,799 Ctr. im Jahre 1876 und 275,460 Ctr. im Jahre 1875.

(Ztschr. für B.-, Hütten- und Salinenw. 24 503.)

Einfache Untersuchung der Butter durch Laien; von O. Bach. Eine einfache, auch dem Laien leicht zugängliche Methode, um Verfälschungen der Butter mit Wasser, Kochsalz und fremden Fetten zu erkennen, hat Vf. in folgender kurzen Anweisung gegeben: „Die zur gedachten Untersuchung nöthigen Apparate bestehen nur in einem Probirglase, sowie in einem Thermometer. Als Reagens dient eine Mischung von 3 Raumtheilen Aether und 1 Raumtheil Alkohol von 95°. — Von der zu untersuchenden Butter nimmt man 1 Grm., übergiesst dieselbe in dem Probirglase mit der 20fachen Menge des Aetheralkohols und stellt das Probirglas in ein Gefäss, in welchem sich Wasser von ca. 20° C. befindet. (Wenn man den Versuch in einem auf diesen Grad erwärmten Zimmer anstellt, ist natürlich das Wasser überflüssig.) Bei dieser Temperatur wird reine Butter vollkommen gelöst und nur das in derselben enthaltene Kochsalz, welches sich am Boden des Gefässes absetzt und dessen Menge sich durch Abschätzung annähernd bestimmen lässt, sowie der in guter Butter nur in ganz geringer Menge vorkommende Käsestoff, welcher sich hauptsächlich an den Wänden des Glases festsetzt, bleiben ungelöst. Butter dagegen, die mit Schweinefett, Rinder- und Hammeltalg versetzt ist, lässt genannte Fette bei der angegebenen Temperatur ungelöst, und sind dieselben bei einem Gehalte über 10 p. c. deutlich zu erkennen. Enthält aber die fragliche Butter einen geringeren Zusatz von Fetten, so hat man nur nöthig, durch Eintauchen in Wasser zu kühlen und es wird sehr bald eine Trübung der Flüssigkeit, die von Ausscheidung der Fette herrührt, eintreten. Reine Butterlösung kann abgekühlt werden, ohne Trübung zu erleiden. Die specielle Prüfung der einzelnen Fette verlangt complicirtere Manipulationen und muss dem Chemiker

überlassen bleiben. Der Laie aber hat es in der Hand, sich durch diese Methode von der Reinheit seiner Butter überhaupt zu überzeugen." (Koller's „Neueste Erfindungen" 1877. 135; Pol. Notizbl. 32. 134.)

Ueber Presshartglas, von F. Siemens. Das Verfahren Glas zu härten nach Rocher de la Bastie beruht bekanntlich darauf, die fertigen Glasgegenstände nochmals in einem besonderen Ofen bis zur Rothgluth zu erhitzen und dann in ein auf 200—300° erwärmtes Bad von Talg, Oel oder anderen Fettsubstanzen zu tauchen. Gewisse Uebelstände haften diesem Verfahren unvermeidlich an. So namentlich erleiden die erhitzten Gegenstände fast immer eine Deformation und sind mitunter gar nicht aus dem Ofen herauszubringen. Auch ist das Arbeiten mit dem stark erhitzten Bade durch die belästigenden Dämpfe unbequem u. überhaupt feuergefährlich. Siemens in Dresden benutzt zur Abkühlung kein flüssiges Bad, sondern presst die Gegenstände zwischen entsprechend geformten Thonplatten. Schon die ersten Versuche, kleine Glastäfelchen zwischen Thonplatten zu härten, zeigten klar, dass dieser Weg zu einem wirklich praktischen Resultate führen könne, und die jetzt vorliegenden Resultate haben die Richtigkeit dieser Annahme erwiesen.

Es liegen nun fast $1^1/_2$ Jahre zwischen den ersten unvollkommenen Versuchen, Presshartglas herzustellen, und den jetzt verhältnissmässig erfolgreichen Resultaten, welche aber noch nicht einmal einen vorläufigen Abschluss erreicht haben, denn es stellen sich auch jetzt noch immer neue Vortheile und andere Gesichtspunkte heraus.

Das Presshartglas-Verfahren ist nicht nur ein Glashärtungsverfahren, sondern auch wesentlich ein Glasfabricationsverfahren, indem es formgebend auftritt. Auch zur Bemusterung der Oberfläche des Glases findet es Verwendung, so dass unter Umständen die Härtung, Formgebung und Bemusterung in einer und derselben Operation ausgeführt wird. Die Eigenthümlichkeit der Manipulation bringt es mit sich, dass nicht alle Glasartikel hergestellt werden können, sondern nur solche, welche sich zwischen einfachen Formen drücken lassen, und dahin gehört vorzugsweise Tafelglas. Siemens hat daher seine bezügliche Fabrikanlage vorläufig auf diesen einen Artikel beschränkt, behält sich aber allerdings vor, später auch auf die Herstellung anderer geeigneter Artikel, wie Teller, Trinkgläser, Schalen, Näpfe etc. überzugehen.

Was die Anwendbarkeit des gehärteten Tafelglases betrifft, so wird diese durch einen wichtigen Umstand erschwert. Es lässt sich nämlich nicht auf gewöhnliche Weise schneiden; der Diamant greift es nicht an. Dagegen lässt es sich schleifen, bohren, mattiren und ganz gut poliren. Die Haltbarkeit der gehärteten Tafeln gegen Stoss und Druck ist mindestens die zehnfache des gewöhnlichen Glases von gleicher Stärke Es empfiehlt sich namentlich für folgende Zwecke: Glasdächer für Fabriken, Eisenbahngebäude, Lichthöfe und Treibhäuser; Fensterscheiben, glatt, mattirt, bemustert, gemalt, gefärbt oder aus Milchglas, besonders für Geschäftsräume und in allen Fällen, wo die Scheiben häufig Stössen und allerlei Hantirungen ausgesetzt sind; Laternenscheiben, Thür- und Wagenfenster; gewölbte und gebogene Scheiben; durchsichtige Schutzrahmen, Signalscheiben und Kasten aller Art, Aquarien und Wandtäfelungen; Fussböden, durchsichtig sowohl wie durchscheinend, auch mattirt, bemustert, geriefelt und gerauhet; endlich in allen solchen Fällen, wo in Folge einer kostbaren Malerei, Bemusterung oder Farbe eine grössere Haltbarkeit aus ökonomischen Gründen vortheilhaft erscheint. Die Anwendung des gehärteten Tafelglases erstreckt sich auch auf solche Fälle, wo die Scheiben ungewöhnlichen Temperaturdifferenzen ausgesetzt sind, z. B. Darren, Ofenthüren und Fenster und für Beleuchtung. Da durch das sofortige Springen der gewöhnlichen Fensterscheiben bei Feuersgefahr dem Feuer Luft und dadurch neue Nahrung geschaffen wird, so empfiehlt sich Hartglas auch ganz besonders aus diesem Grunde. Auch gegen geräuschlosen Einbruch wird es schützen. Was den Preis betrifft, so lässt sich schon jetzt behaupten, dass derselbe im Allgemeinen nicht wesentlich höher als bei gewöhnlichem Glase zu stehen kommen wird und in einigen Fällen, z. B. bei gemustertem und gebogenem Glase sogar noch niedriger. (Allg. Chem.-Z. 1877. Nr. 9; Pol. Notizbl. 32. 97.)

Künstlicher schwarzer Marmor, von R. Guelton. (Amer. Pat.) Cäment wird mit vegetabilischem oder animalischem Schwarz und Wasser gemischt. Nach der Krystallisation werden die Poren mit einem schwarz gefärbten Cäment gestopft. Es wird nun polirt und die Poren wieder mit schwarzem Cäment gestopft. Danach wird die Fläche zwei Mal mit einem flüssigen schwarzen Farbstoffe und Eisennitrat gestrichen, gewaschen und polirt. Der Cäment enthält Wasserglas und Manganoxyd. Der letzte Anstrich besteht aus Wasserglas und Eiweiss. (Ber. Chem. Ges. 10. 718.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 26. Chemisches 27. Juni 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Quincke, Ueber die *Cohäsion von Salzlösungen*. (Pogg. Ann. **160**. 337.)

A. Töpler, Zur *Theorie der stationären elektrischen Strömung in gekrümmten Flächen*. (Pogg. Ann. **160**. 375.)

R. Lenz, Ueber den *galvanischen Widerstand der Haloidverbindungen*. (Pogg. Ann. **160**. 425.)

Th. Petruscheffsky, Ueber *normales Magnetisiren*. (Pogg. Ann. **160**. 388.)

R. Clausius, Bemerkungen zu einem Ausspruche von F. Kohlrausch über *Thermoelektricität*. (Pogg. Ann. **160**. 420.)

V. v. Lang, *Theorie der Circularpolarisation*. Vf. dehnt in dieser Arbeit die vor Kurzem gegebene Theorie der Doppelbrechung auch auf circularpolarisirende Medien aus. Es ist hierzu nöthig anzunehmen, dass die Körpermoleküle nicht nur die Deformation des Aether-Elementarparallelepipedes ändern, sondern dem letzteren auch eine Drehung zu ertheilen suchen. Diese Wirkung der Körpermoleküle könnte man sich etwa auf folgende Art erklären im Zusammenhange mit der Anschauung, die man jetzt allgemein über die Constitution circularpolarisirender Krystalle hat. Man nimmt nämlich bei solchen Krystallen an, dass die Moleküle oder Atome ausser der gewöhnlichen netzförmigen Anordnung noch eine spiralförmige aufweisen. Denken wir uns eine solche spiralförmige Anordnung um die *X*-Axe, so wird, wenn der Aether längs dieser Axe schwingt, er sich durch die Körpertheilchen hindurchdrängen müssen und dabei einen rotatorischen Antrieb erleiden; ähnlich wie bei einem Segner'schen Wasserrade die verticale Bewegung der Flüssigkeit zugleich mit einer Drehung um die verticale Richtung verknüpft ist. (Wien. Anz. 1877. 108.)

Berthelot, Beschreibung der *Apparate zu calorimetrischen Versuchen mit Gasen*. Vf. beschreibt die Apparate, deren er sich zu seinen thermischen Untersuchungen über Gase bedient hat und zwar für die Absorption von Chlorwasserstoffgas in Wasser, Bromwasserstoffgas in Alkohol, Chlor in verdünnter Kalilösung und von Acetylengas in übermangans. Kali. (Ann. Chim. Phys. [5] **10**. 447)

A. v. Waltenhofen, Ueber die neuesten *Verbesserungen an den Noë'schen Thermosäulen*. Dieselben erstrecken sich insbesondere auf den Heizapparat, wo eine sinnreiche Anordnung getroffen ist, welche die Ueberhitzung der Säule verhütet. Die elektromotorische Kraft ist unverändert geblieben, dagegen ist der Widerstand der neuen Elemente beträchtlich vermindert und beträgt jetzt nicht mehr die Hälfte desjenigen, welchen die im Jahre 1871 vom Vf. untersuchten u. beschriebenen Elemente hatten, nämlich 0,024 Siemens'sche Einheiten statt 0,054. Dieser in der Verminderung des Widerstandes erzielte Fortschritt ist nicht nur für die meisten Vorlesungsversuche von grossem Werthe, sondern auch in anderen Fällen vortheilhaft. Ungeachtet der bedeutenden Widerstandsverminderung sind die Dimensionen der neuen Elemente immer noch so klein, dass die Säulen ihre Compendiosität und Bequemlichkeit beibehalten haben, und z. B. eine Säule, welche bei galvanoplastischen Arbeiten 8 Daniell'sche Elemente reichlich ersetzt, einen Flächenraum von

weniger als 0,33 Quadratmtr. (bei etwa 17 Cmtr. Höhe) in Anspruch nimmt. (Pol. Journ. **224**. 267.)

G. Westphal, Ueber *Aräometer und Mohr'sche Waagen.* (Arch. Pharm. [3] **10**. 332.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Kommrath, Beitrag zur *Theorie der chemischen Verwandtschaftskraft.* II. (Ber. Chem. Ges. **10**. 742.)

Troost und **Hautefeuille,** Ueber *zusammengesetzte Körper, welche sich bei einer höheren Temperatur bilden, als zu ihrer Zersetzung nöthig ist.* Es scheint natürlich, anzunehmen, dass zusammengesetzte Körper über ihrer Zersetzungstemperatur nicht mehr existiren können. Die Vff. haben indess an mehreren Siliciumverbindungen gezeigt, dass dieser Schluss nicht allgemein richtig ist. Das *Siliciumsesquichlorid*, welches bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig ist, beginnt sich bei 350° zu zersetzen und bei 800° ist die Zersetzung vollendet. Dieselbe lässt sich durch die Gleichung $2Si_2Cl_3 = 3SiCl_2 + Si$ ausdrücken. Nun aber bildet sich das Sesquichlorid von Neuem, wenn man eine Mischung dieser Zersetzungsproducte in einer Porcellanröhre auf 1200° erhitzt: $3SiCl_2 + Si = 2Si_2Cl_3$. Dieses Sesquichlorid lässt sich durch sehr rasche Abkühlung isoliren. Lässt man es dagegen langsam in denjenigen Theil der Porcellanröhre treten, dessen Temperatur 800° nicht übersteigt, so zersetzt es sich wiederum und scheidet krystallisirtes Silicium ab, welches bald die Röhre auskleidet, und an Stelle des Sesquichlorides erhält man nur Dichlorid vom Siedep. 58°. Das Sesquichlorid besitzt daher ebenso wohl bei sehr hoher Temperatur als auch unterhalb desjenigen Temperaturgrades, welcher seine vollständige Zersetzung bewirkt, eine grosse Beständigkeit. Aehnliches wurde beim Siliciumchlorür und beim Siliciumfluorür beobachtet. Diese Erscheinungen stehen nicht vereinzelt da, denn Ditte hat gezeigt, dass die Selen- und die Tellurwasserstoffsäure, welche durch Erwärmen so leicht in ihre Elemente zersetzt werden, sich bei hoher Temperatur wieder aus den Elementen bilden. — *Platin* für sich in einer Atmosphäre von Stickstoff, Wasserstoff oder Sauerstoff auf 1400° erhitzt, ist weder schmelzbar noch flüchtig. Wenn man aber zu dem so erhitzten Metalle in einer Porcellanröhre inmitten eines passiven Gases einige Blasen Chlor treten lässt, so setzen sich in einem entfernteren Theile der Röhre kleine Krystalle von Platin ab. Das Metall verhält sich also gerade so, als wäre es in Chlor flüchtig. Diese anscheinende Verflüchtigung des Platins, welche ganz an die analogen beim Silicium beobachteten Erscheinungen erinnert, erklärt sich dadurch, dass sich zuerst bei sehr hoher Temperatur eine flüchtige Verbindung von Chlor und Platin bildet, welche sich bei niedrigerer Temperatur wieder zersetzt. Um diese Verbindung zu isoliren, wurde eine ähnliche Vorrichtung wie die Deville'sche „warme und kalte Röhre" benutzt. Die Porcellanröhre enthielt das auf 1400° erhitzte Platin und schloss conaxial eine dünnwandige Glasröhre ein, durch welche ein Strom kalten Wassers geleitet wurde. Das Product der Einwirkung von Chlor auf Platin bei 1400° setzte sich auf der Oberfläche der kalten Röhre ab und konnte in dieser Weise gesammelt und analysirt werden. Es war *Platinchlorür*. Dieses gehört also ebenfalls zu den Körpern, welche sich bei einer gewissen Temperatur zersetzen und oberhalb derselben wieder bilden. — Das *Ozon* gehört ebenfalls zu diesen Körpern, indem sich gezeigt hat, dass es bei einer beträchtlich über dem Zersetzungspunkte liegenden Temperatur von Neuem entsteht. Bekanntlich geht Ozon durch Erhitzen auf 250° vollständig in gewöhnlichen Sauerstoff über. Gleichwohl konnten die Vff. das Vorhandensein von Ozon in einer Porcellanröhre, welche Sauerstoff enthielt und auf 1300—1400° erhitzt wurde, nachweisen. Bringt man in einer solchen Röhre conaxial eine Silberröhre an, welche durch einen Strom kalten Wassers abgekühlt wird, so bedeckt sich die Oberfläche des Metalles mit einem Ueberzuge von Silberdioxyd, welches unlöslich in Essigsäure und unter Sauerstoffentwickelung in Ammoniak löslich ist. Es ist ganz dieselbe Verbindung, welche man durch Einwirkung von ozonisirtem Sauerstoffe bei gewöhnlicher Temperatur auf Silber erhält. Extrahirt man in geeigneter Weise den in der stark erhitzten Röhre eingeschlossenen Sauerstoff durch rasche Aspiration unter schneller Erkaltung, so kann man damit Indigo entfärben und auch die übrigen charakteristischen Reactionen des Ozons hervorrufen. Lässt man dagegen den stark erhitzten ozonisirten Sauerstoff langsam die kühleren Theile der Röhre passiren, so erleidet er eine vollständige Zersetzung und geht wieder in gewöhnlichen Sauerstoff über. — Schon Proust hat beobachtet, dass das *Silber* vor dem Löthrohre einen Beschlag giebt, der ein wenig Silberoxyd enthält. Deville und Debray ihrerseits haben gezeigt, dass man, wenn man die Dämpfe des an freier Luft kochenden Silbers rasch abkühlt, metallisches Silber erhält, welches mit einer kleinen Menge Silberoxyd gemischt ist. Man kann sich deshalb fragen, ob das Silberoxyd, welches beim Erhitzen so leicht in Silber und Sauerstoff zerfällt, wirklich bei einer hohen Temperatur oder nicht vielmehr durch eine Reaction zwischen dem bereits abgekühlten Silber und dem noch sehr heissen u. in Folge dessen ozonisirten Sauerstoffe entstanden ist. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, haben die Vff. Silber in einer auf 1400° erhitzten Porcellanröhre, in deren Axe eine durch

Wasser abgekühlte Röhre lag, zum Verdampfen gebracht. Sie konnten in dieser Weise auf der kalten Röhre einen Anflug von metallischem Silber beobachten, welcher mit einer verhältnissmässig grossen Menge Silberoxyd gemischt war. Nun aber hatten vorläufige Versuche, welche dazu angestellt worden waren, um die Entstehung von Ozon bei hoher Temperatur überhaupt nachzuweisen, gezeigt, dass kaltes Silber in Berührung mit stark erhitztem Sauerstoffe nur Silberdioxyd und kein Silberoxyd giebt. Das Vorhandensein von Silberoxyd in dem letzten Versuche beweist demnach, dass das Silberoxyd in einem sehr heissen Gase existiren kann.

Das allgemeine Resultat dieser Versuche ist, dass der Satz: Ein Körper, der sich bei einer bestimmten Temperatur zersetzt, könne oberhalb derselben nicht bestehen, keine allgemeine Gültigkeit hat, insofern er wenigstens auf die hier behandelten Körper keine Anwendung erleidet. (C. r. **84**. 946.)

4. Organische Chemie.

A. Eltekoff, Ueber die *Structur der Amylene*, welche durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Jodür des Gährungsamylalkoholes erhalten werden. Um diese nachzuweisen, wandelte Vf. diese Amylene in Bromüre um, behandelte die letzteren mit alkoholischer Kalilauge und erhielt dabei neben Valerylen (Siedep. 35°) eine bei 111—114° siedende Flüssigkeit, welche in jeder Beziehung mit dem *Aethylvaleryloxyd* identisch war. Da nun letzteres nur aus dem unsymmetrischen Methyläthyläthylen entstehen kann und da die Identität des neben dem Aether sich bildenden Valerylens mit dem von Bruylants studirten Isopropylacetylen [$(CH_3)_2CH.C{=}CH$], welches nur aus einem Pentylen, nämlich dem Isopropyläthylen, producirbar ist, wie sogleich gezeigt wird, keinem Zweifel unterliegt, so bestätigen diese Versuchsergebnisse die Richtigkeit der Schlüsse, welche Wischnegradsky in der auf S. 307 citirten Zusammenstellung von Wagner gezogen hat. Das erwähnte Valerylen siedet bei 35°, liefert mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben Niederschlag und wirkt unter Wärmeentbindung auf eine ammoniakalische Silberlösung ein. Der weisse Niederschlag der Silberverbindung ist nicht krystallinisch, leichter als Wasser und verändert sich wenig unter dem Einflusse des Lichtes. Bei der Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium wird das Silber in der Verbindung durch Jod ersetzt und auf diese Weise das bei 140° constant und ohne jede Spur von Zersetzung siedende, gegen das Licht sehr beständige Jodisopropylacetylen erhalten. Ein in der Absicht aus dem letzteren (durch Erhitzen mit Natriumäthylat) einen wasserstoffärmeren Aether ($C_5H_7.OC_2H_5$) als das Aethylvaleryloxyd darzustellen unternommener Versuch scheiterte. Statt des erwarteten Aethers wurde Isopropylacetylen zurückgebildet. Natrium löst sich, unter Wasserstoffentwickelung und unter Bildung einer krystallinischen Verbindung, leicht in Isopropylacetylen. Die Krystalle sind, wenn man sie vor der Einwirkung der Luft durch eine Schicht des Kohlenwasserstoffes schützt, vollkommen farblos und bestehen aus beträchtlich grossen tafelförmigen Plättchen, trüben sich aber rasch an der Luft u. zerfallen dabei in ein Pulver. Wasser reducirt die Verbindung zu Isopropylacetylen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 707.)

Fr. Zeidler, Ueber das *Verhalten verschiedener Amylene gegen Oxydationsmittel*. (Ann. Chem. **186**. 245; C.-Bl. 1877. 350, 361.)

G. Wagner, Vorläufige Mittheilung über einen *Alkohol, welcher durch Zusammenbringen von Akrolein mit Zinkäthyl* entsteht. Die ausgeführten Analysen des Alkoholes u. seines Essigsäureesters, wie auch die Eigenschaft dieser Verbindungen, 1 Mol. Brom zu addiren, führen zu der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$. (Ber. Chem. Ges. **10**. 714.)

M. Hercz, Ueber das *Verhalten einiger Ketone zu Oxydationsmitteln*. (Ann. Chem. **186**. 257; C.-Bl. 1877. 164.)

A. Etard, Ueber die *Monochloracetone*. In seiner vor Kurzem (S. 163.) veröffentlichten Arbeit über die Einwirkung der Chlorochromsäure auf organische Substanzen hat Vf. einen Körper $C_6H_{11}OCl$ erwähnt, welcher sich direct aus Petroleumhexan bildete und die Eigenschaften eines Acetons zu besitzen schien. Diese Ansicht hat durch das Studium derselben Reaction auf natürliches Pentan und auf künstlich (nach der Methode von Le Bel aus reinem Amylalkohol) dargestelltes inactives Amylchlorür eine Bestätigung erhalten. Es schien interessant die zur Zeit noch unbekannten Derivate des in dem Petroleum vorkommenden Pentans mit denen des inactiven Chlorürs zu vergleichen, deren Constitution bekannt ist. Durch alle seine Eigenschaften, sowie auch durch seine Zusammensetzung verhält sich der Körper $C_6H_{11}OCl$ wie ein höheres Homologes des Monochlorbutylacetons, C_5H_9OCl, welches ebenso leicht aus Amylwasserstoff als aus Amylchlorür entsteht. Man erhält letzteres, indem man Chlorochromsäure successive zu überschüssigem Amylchlorür setzt und dabei für Abkühlung sorgt; die Reaction ist in kurzer Zeit unter Salzsäureentwickelung vollendet. Das Product wird mit dem 4fachen Volum Wasser verdünnt, wodurch sich das Chromchlorid löst und ein Oel abgeschieden wird. Letzteres ist Amylchlorür gemengt mit dem Chloraceton, welches man durch Destillation trennt, indem man den über

120° siedenden Antheil gesondert auffängt. Mit natürlichem Amylwasserstoff, welcher bei sehr niedriger Temperatur siedet, ist die Reaction weniger bequem.

500 Grm. davon werden mit 20 Grm. Chlorochromsäure versetzt und das Gemenge an einem kalten Orte sich selbst überlassen, was man 4 Mal je nach Ablauf von 24 Stunden oder länger wiederholt, wenn das rothe Gemenge noch nicht entfärbt sein sollte. Das hierbei gebildete Aceton wird wie im ersten Falle durch Behandlung mit Wasser und Destillation von dem Amylchlorür getrennt. Die höheren Homologen des Amylwasserstoffes sind leichter zu behandeln und ergeben eine reichlichere Ausbeute. Die Reaction vollzieht sich unter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure, doch ohne irgend welche Gefahr. Das Monochlorbutylaceton bildet eine schwach gelblich gefärbte leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen Geruche; sein Dampf reizt stark die Augen und sein Geschmack ist brennend. Es beginnt bei 120° zu sieden, wobei es sich theilweise zersetzt und hierdurch steigt die Temperatur schnell; es ist unlöslich in Wasser und in Kalilauge, wird durch Chromsäure oxydirt, reducirt ammoniakalisches Silber, verbindet sich aber nicht mit alkalischen Disulphiten. Da die Formel des inactiven Amylchlorürs $CH_2Cl—CH_2—CH<^{CH_3}_{CH_3}$ ist, so ist die des Monochlorbutylacetons $CH_2Cl—CO—CH<^{CH_3}_{CH_3}$. Diese Formel, welche für das aus dem Amylchlorür dargestellte Aceton gilt, scheint auch für das aus dem Amylwasserstoff dargestellte Gültigkeit zu haben, denn zwischen beiden hat Vf. keinerlei Unterschiede finden können. Wenn eingehendere Untersuchungen diese Identität bestätigen, so würde man dem Petroleumpentan, C_5H_{12}, die Formel $CH_3—CH_2—CH<^{CH_3}_{CH_3}$ geben müssen. Vf. hat ausser den beiden Ketonen C_5H_9OCl und $C_6H_{11}OCl$ noch einen dritten Körper von analoger Zusammensetzung, $C_7H_{13}OCl$ erhalten, indem er Heptan der directen Oxydation und Chlorürung unterwarf. Auch dieses Keton hat, obgleich in geringerem Grade, die Eigenschaften der beiden anderen. Es enthält 23,3 p. c. Chlor, während die Formel 23,6 p. c. verlangt. Hiernach lässt sich allgemein aussprechen, dass die Kohlenstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} mit Chlorochromsäure direct in gechlerte Ketone umgewandelt werden. Sie scheinen dabei zuerst in die Chloridverbindungen der entsprechenden Alkoholradicale überzugehen, da nach den obigen Versuchen das Amylchlorür ganz dasselbe Product giebt wie der natürliche Kohlenwasserstoff. (C. r. **84**. 951.)

Jul. Donath, *Verhalten des Hydroxylamins gegen alkalische Kupferlösung.* Hierdurch wird das Hydroxylamin streng nach der Gleichung $3NH_3O = N_2 + NH_3 + 3H_2O$ oxydirt. Wenn man aus diesem vollständigen Austritt des Stickstoffes als Stickoxydul einen Schluss auf die Constitution des Hydroxylamins ziehen darf, erscheint es unwahrscheinlich, dass dasselbe die Hydroxylgruppe enthält. Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Lossen (1876 694) und Berthelot (1876. 620) sowie auch mit Rücksicht auf die Synthese des Hydroxylamins aus Stickoxyd und nascirendem Wasserstoff (Ludwig und Hein 1870. 1), insbesondere aber auf das von Preibisch (1874. 245) studirte Verhalten des Nitrocarbols gegen rauchende Schwefelsäure glaubt Vf. annehmen zu müssen, dass der Sauerstoff in Hydroxylamin mit beiden Affinitäten an das Stickstoffatom gekettet ist. Sollte die Formel des Hydroxylamins mit Rücksicht darauf, dass es sehr unvollständig zu verflüchtigen ist, eher verdoppelt werden, dann könnte man die Structurformel $H_2N<^{O}_{O}>NH_2$ aufstellen. Schliesslich berücksichtigt Vf. noch den neuerlich von Lossen in dessen Arbeit „Ueber die Structurformel des Hydroxylamins (S. 325) gelieferten Nachweis, dass die drei Wasserstoffatome desselben thatsächlich verschieden ist. (Wien. Anz. 1877. 86; Ber. Chem. Ges. **10**. 766.)

J. Sorokin, *Gewinnung von Blausäure aus ihren Lösungen* mittels der Destillation. (Ber. Chem. Ges. **10**. 708.)

F. Wreden, Ueber die *Hydrogenisation des Benzols und seiner Homologen.* Berthelot hat bekanntlich durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure aus dem Benzol und dem Toluol die gesättigten Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} resp. C_7H_{16} erhalten. Da es dem Vf nicht gelingen wollte, das aus Camphersäure und Isoxylol hergestellte Hexahydroisoxylol in den Kohlenwasserstoff C_8H_{18} überzuführen, so hat er die mit diesem Umstande nicht in Einklang zu bringenden Versuche von Berthelot wiederholt und ist zu Resultaten gekommen, welche nach seiner Ansicht die Unfähigkeit des Benzols und seiner Homologen darthun, mehr als 6 Adome Wasserstoff zu addiren, u. die Existenz einer besonderen Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren Zusammensetzung durch C_nH_{2n} ausgedrückt wird und welche ebenso, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe, einen geschlossenen Ring, aber nur aus einfachgebundenen Kohlenatomen, bilden. Vf. glaubt auch durch seine Experimente bewiesen zu haben, dass diese Kohlenwasserstoffe, ebenso wie die Homologen des Methans, nicht im Stande sind, in Reactionen der directen Verbindung zu treten und sich, wie jene, durch eine Beständigkeit gegenüber den Reagentien und durch Geneigtheit in complicirte Reactionen einzugehen, auszeichnen. Andererseits weist Vf. auf ihr verhältnissmässig grosses spec. Gewicht und auf ihre Fähigkeit, leicht in Verbindungen, welche den normalen Benzolring

enthalten, überzugehen, also auf Eigenschaften, die zwischen ihnen und ihren Isomeren eine scharfe Grenze ziehen, hin. (Ber. Chem. Ges. **10**. 712.)

F. Witting und **Jul. Post**, Vorläufige Notiz über die *Darstellung isomerer Sulphoxylole*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 745.)

V. Merz und **W. Weith**, Zur Kenntniss der *Benzyl- und Dibenzyl-Essigsäure*. Auf Veranlassung der Vff. hat **L. Sesemann** im J. 1874 Versuche über benzylirte Essigsäuren ausgeführt, worüber jene jetzt berichten. Als Ausgangsmaterial diente das nach der Methode von Frankland und Duppa dargestellte Reactionsproduct von Natrium und Essigäther. Diese Masse wurde mit Chlorbenzyl behandelt und dadurch *Monobenzylessigsäure (Hydroximmtsäure)* und *Dibenzylessigsäure* erhalten. Letztere zerfällt durch überschüssiges Alkali in Kohlensäure und *Dibenzylmethan (Diphenylpropan)*:

$$CH(C_7H_7)_2CO.ONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_2(C_7H_7)_2.$$

Warme rauchende Salpetersäure lässt aus dem Dibenzylmethan ein Dinitroproduct $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$ hervorgehen; durch Brom entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur ein in Nadeln krystallisirendes Substitutionsderivat. (Ber. Chem. Ges. **10**. 758.)

T. L. Phipson, Ueber *Nitrosalicylsäure*. Wenn man 1 Grm Salicylsäure in 30 bis 40 C.-C. Wasser vertheilt, darauf 5 C.-C. rauchende Salpetersäure zusetzt und langsam bis nahe zum Sieden erhitzt, so löst sich Alles, die Flüssigkeit wird schön dunkelroth und gegen das Ende der Reaction braunroth. Zu gleicher Zeit bemerkt man einen Geruch wie den der Pflanze Spiraea Ulmaria. In der That konnte nachgewiesen werden, dass sich unter diesen Umständen eine beträchtliche Menge Salicylaldehyd (salicylige Säure) bildet. Die entstandene Nitrosalicylsäure krystallisirt beim Abkühlen aus und wird auf einen Filter gesammelt. Das rothbraune Filtrat wird dann mit 1 C.-C. Aether behandelt, welcher allen Salicylaldehyd in sich aufnimmt. Letzteren gewinnt man durch Abdampfen des Aethers als ein dunkelrothes Oel in mehr oder weniger reinem Zustande und mit seinem charakteristischen Geruche behaftet. Durch Wasser wird er gelöst, wobei Spuren von harzigen Substanzen zurückbleiben; die wässerige Lösung ist gelb gefärbt und giebt mit Eisenchlorid die charakteristische dunkelrothe Färbung. Behandelt man im Wasser vertheilte Salicylsäure mit salpetrigs. Kalium, so löst sich bei gelindem Erwärmen Alles auf, wobei ebenfalls viel Salicylaldehyd entsteht, während sich die Nitrosalicylsäure mit dem Kali verbindet. Beim Abkühlen krystallisirt nichts, aber es scheidet sich eine dünne ölige Schicht von Salicylaldehyd ab und die Flüssigkeit riecht stark nach dem Oele von Spiraea ulmaria. Verdünnte Schwefelsäure schlägt daraus die Nitrosalicylsäure in Form von Krystallnadeln nieder. (C. r. **84**. 1034.)

O. Miller, Ueber *Nitrophtalsäure*. Vf. theilt vorläufig mit, dass er beim Nitriren der Phtalsäure ausser der bereits bekannten Nitrosäure eine mit dieser isomere, bei 160° unzersetzt schmelzende Säure erhalten hat. (Ber. Chem. Ges. **10**. 709.)

W. Alexejeff, Ueber die *gegenseitige Löslichkeit von Anilin und Wasser*. Beide lösen sich gegenseitig, sind aber selbst bei 150° nicht in jedem Verhältnisse mischbar. 100 Thle. einer Lösung von Anilin in Wasser enthalten bei 16° 3,11 p. c., bei 56° 3,58 und bei 82° 5,18 p. c. Anilin. 100 Thle. einer Lösung von Wasser in Anilin enthalten bei 8° 4,58, bei 25° 4,98, bei 39° 5,43 und bei 68,6° 6,04 p. c. Wasser. Ein Gemisch beider Verbindungen siedet bei 99°. *Butylalkohol* verhält sich gegen Wasser in analoger Weise wie der Amylalkohol (1876. 786.) Auch hier tritt mit zunehmender Temperatur ein Minimum der Löslichkeit ein. (Ber. Chem. Ges. **10**. 708.)

F. Beilstein und **A. Kurbatoff**, Ueber *Chloraniline*. Beim Chloriren von Para- und Orthodichloranilin entsteht ein und dasselbe Trichloranilin (Schmelzp. 95°) und aus dem letzteren ausserdem noch das bei 67,5° schmelzende Trichloranilin. Nitrobenzol liefert beim Chloriren zuerst $mC_6H_4ClNO_2$ und in geringer Menge $pC_6H_4ClNO_2$ und alsdann $pC_6H_3Cl_2NO_2$ (Schmelzp. 55°), $oC_6H_3Cl_2NO_2$ (Schmelp. 43°) und $C_6H_3Cl\overset{1}{C}l\overset{2}{C}lN\overset{3}{O}_2$. Aus dem letzteren wurde ein *neues Dichloranilin* ($C_6H_3Cl\overset{1}{C}l\overset{2}{C}lN\overset{3}{H}_2$), welches bei 23—24° schmilzt, bei 252° siedet, ein zwischen 156—157° schmelzendes Acetylderivat und das benachbarte $C_6H_3Cl_3$ (Schmelzpunkt 53—54°) giebt, gewonnen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 711.)

V. Merz und **W. Weith**, Ueber Versuche zur *Gewinnung aromatischer Nitrile*. Auf Veranlassung der Vff. hat **Schelnberger** aromatische Halogenkohlenwasserstoffe auf Cyanmetalle einwirken lassen, sei es, dass er dieselben im dampfförmigen Zustande über das glühende Salz (Blutaugensalz) leitete, oder die Reagentien in Röhren schloss und auf 300 bis 400° erhitzte. Es fand hierbei im Allgemeinen eine Substitution des Halogens durch CN Statt. So wurde erhalten: durch Ueberleiten von Chlor- und Brombenzol über glühendes Blutlaugensalz Benzonitril, von Chlortoluol Toluonitril. Letzteres war, wie das angewandte Chlortoluol, ein Gemenge der o- und p-Verbindung, was durch Ueberführung in die entsprechenden Toluylsäuren bestätigt wurde. Bromnaphtalin gab unter ähnlichen Bedingungen *α-Cyannaphtalin*, welches durch Salzsäure in Naphtoësäure umgewandelt wurde. — Auch nach der anderen Methode (Erhitzen der gemischten Reagentien in geschlossenen Röhren) konnte die Entstehung der entsprechenden Nitrile dargethan werden. Die Ver-

suche wurden mit Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Jodtoluol und Jodnaphtalin gegen Blutlaugensalz, Cyanblei und Cyansilber ausgeführt. Weitere Versuche ergaben, dass auch nicht substituirte Kohlenwasserstoffe durch (nascirendes oder freies) Cyangas in die entsprechenden Nitrile übergehen. Benzol, Toluol und Naphtalin wurden mit Cyanquecksilber erhitzt und in allen Fällen der Eintritt der Reaction constatirt. Ebenso wurde beim Durchleiten eines Gemenges von Benzoldampf und Cyangas durch eine glühende mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre die Entstehung von *Benzonitril (Monocyanbenzol)*, ausserdem aber auch von *Dicyanbenzol* beobachtet. Die Reaction erfolgt in folgender Weise:

$$C_6H_6 + (CN)_2 = HCN + C_6H_5.CN;\ C_6H_6 + 2(CN)_2 = 2HCN + C_6H_4(CN)_2.$$

Ausser dem Nitril hatte sich in diesem Falle auch etwas *Diphenyl* gebildet. Versuche mit Naphtalin und Cyangas ergaben die Entstehung von geringen Mengen Naphtonitril. Endlich wurde noch die Einwirkung von Halogencyanüren auf aromatische Verbindungen studirt; doch zeigte sich, dass hierbei nicht die entsprechenden aromatischen Cyanüre, sondern unter Entwicklung von Blausäure aromatische halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe entstehen. So gaben Bromcyan und Benzol: Brombenzol und Cyanwasserstoff; Bromcyan und Naphtalin: Bromnaphtalin und Cyanwasserstoff; Jodcyan und Dimethylanilin: Joddimethylanilin und Cyanwasserstoff. (Ber. Chem. Ges. **10**. 746.)

Fr. Goppelsröder, *Elektrochemische Studien über die Benzolderivate*: XI. Alizarin durch Elektrolyse eines Gemisches von Anthrachinon und Aetzkali. — Theoretische Schlussbetrachtungen. (Pol. J. **224**. 209.)

V. Merz und **W. Weith**, Ueber *Derivate des Dimethylanilins*. Auf Veranlassung der Vff. hat **A. Weber** Versuche ausgeführt, um zu erforschen, ob im Nitrodimethylanilin die Gruppe $N(CH_3)_2$ in ähnlicher Weise durch OH ersetzt werden könne wie nach Baeyer und Caro im Nitrosodimethylanilin. *Nitrodimethylanilin*, $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$, wurde durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf mit 10—12facher Menge Eisessig vermischtes Dimethylanilin erzeugt. Es bildet lange, stahlblau glänzende gelbe Nadeln, schmilzt bei 163°, ist keine Base mehr und giebt weder einfache Salze noch ein Platindoppelsalz. Um die oben genannte Umsetzung hervorzubringen, wurde es mit Natronlauge behandelt, wonach Nitrophenol und Dimethylanilin hätten entstehen müssen, wenn sich der Körper analog der Nitrosoverbindung verhalten hätte. Das Resultat war indess ein negatives, denn der Körper blieb intact. Trocknes Chlorwasserstoffgas wirkte bei 180—200° unter Entwicklung von Chlormethyl entmethylirend. Um bessere Resultate zu erhalten, wurde die Nitroverbindung durch Zinn und Salzsäure behandelt, wodurch man nach Abscheidung des Zinnes aus dem entstandenen Zinnchloriddoppelsalz das Chlorhydrat des *Amidodimethylanilins*, $C_6H_4(NH_2).N(CH_3)_2.2HCl$, erhielt. Aus diesem wurde durch Natronlauge die freie Base $C_6H_4.NH_2.N(CH_3)_2$ erhalten. Dieselbe giebt mit Chlorwasserstoff unter Entwicklung von Chlormethyl *Phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)_2$, welches in schönen weissen Blättchen (Schmelzpunkt 139°) sublimirt und durch Oxydation in Chinon übergeht, also die Paraverbindung ist, wonach auch das als Ausgangspunkt genommene Nitromethylanilin als die Paraverbindung anzusehen ist. Ein Paranitrodimethylanilin ist bereits von Schraube (1875. 436) erhalten worden, welches indess mit dem hier beschriebenen nicht völlig übereinstimmt. Von anderen Derivaten des Dimethylanilins wurden noch dargestellt: *Dinitrodimethylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)_2$; *Monobromdimethylanilin*, $C_6H_4BrN(CH_3)_2$, welches mit Salzsäure bei 180—200 unter Bildung von Methylchlorid Monobromanilin und ein wenig Bromphenol giebt; *Monojoddimethylanilin*, $C_6H_4J.N(CH_3)_2$, welches ein wenig über seinen Schmelzpunkt (79°) erhitzt eine dunkle Masse giebt, die sich in Alkohol prachtvoll violett löst. Die Lösung zeigt in Nüance und Intensität der Färbung grosse Aehnlichkeit mit dem Poirier'schen Methylviolett. (Ber. Chem. Ges. **10**. 760.)

F. Wreden, Ueber die *Structur der Camphersäuren*. Dem Umstande, dass bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der rechten Camphersäure Camphophoron, $C_9H_{14}O$, welches nach Kachler ein Hydrobenzolderivat mit dem Radical Aethyl in der Seitenkette ist, erhalten wird und dass Mointessier aus dem Kupfersalze dieser Säure zu einem mit Tetrahydroisoxylol isomeren Kohlenwasserstoffe gelangt war, Rücksicht tragend neigt sich Vf. zu der Annahme hin, Tetrahydroisoxylol bilde sich nicht direct aus der rechten Camphersäure, sondern verdanke sein Entstehen einer anderen, in welche sich die erste, vor dem Uebergange in den Kohlenwasserstoff, isomerisirt. Als den aus der rechten Camphersäure, welcher er die Formel $C_6H_9{<}^{CH_2CH_3}_{(CO_2OH)_2}$ beilegt, ohne Umgruppirung entstehenden Kohlenwasserstoff, also als Tetrahydroäthylbenzol, bezeichnet Vf. den von Mointessier erhaltenen. Er beschäftigt sich jetzt mit Experimenten, welche über die Structur dieses Kohlenwasserstoffes Aufschluss geben können und interpretirt die Isomerisation der rechten Camphersäure durch die Annahme, die Aethylgruppe verwandele sich in zwei Methylgruppen, weshalb der optisch inactiven Säure die Constitution $C_6H_8{}^{(CH_3)_2}_{(COOH)_2}$ zukommt. Wenn eine solche Anschauungsweise sich als die richtige erweisen würde, so könnte, wie Vf. meint, auch der Uebergang des gewöhnlichen Camphers, welcher wahrscheinlich die normale Propyl-

gruppe enthält, in die gewöhnliche Camphersäure in analoger Weise aufgefasst werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 714.)

J. A. Carleson, Ueber einige *Amide der Naphtalinsulphosäuren.* Vf. hat durch Einwirkung von Aethylamin, Anilin und Naphtylamin auf die Chloride der α- und β-Naphtalinsulphosäure folgende Verbindungen erhalten: *Aethylamid der α-Säure*, klebrige Masse, welche nicht krystallinisch gewonnen werden konnte; *Aethylamid der β-Säure*, $C_{10}H_7SO_2NHC_2H_5$, farblose Krystallblätter, bei 82,5° schmelzend; *Anilid der α-Säure*, $C_{10}H_7SO_2NHC_6H_5$, bei 112° schmelzende Nadeln; *Anilid der β-Säure*, $C_{10}H_7SO_2NHC_6H_5$, lange farblose, bei 132° schmelzende Nadeln. *Naphtylamid der α-Säure*, $C_{10}H_7SO_2NHC_{10}H_7$, kleine, bei 82° schmelzende Nadeln; *Naphtylamid der β Säure*, $C_{10}H_7SO_2NHC_{10}H_7$, lange, bei 177,5° schmelzende Nadeln. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 350.)

W. H. Doer, *Berichtigung.* Vf. bestätigt die von Klobukowski (S. 357) gemachten Angaben über das nach seiner Methode dargestellte *Azonaphtalin* und erkennt die Identität seines Productes mit dem des Genannten an. (Ber. Chem. Ges. **10.** 772.)

F. Müller, Ueber das *Isodibromanthracen.* Dasselbe wurde durch Reduction von Dibromanthrachinon (dargestellt nach der Methode von Graebe und Liebermann aus Tetrabromanthracen mittels Jodwasserstoffsäure unter Gegenwart von rothem Phosphor bei 150° erhalten. Es krystallisirt in kleinen Täfelchen und schmilzt bei 190°. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **27.** 368.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Hoffmann, Neues über die *Fermentpilze.* (Forts.) Vf. giebt eine Zusammenstellung aller seit dem Jahre 1875 über diesen Gegenstand durch verschiedene Forscher bekannt gewordenen Thatsachen. (Arch. Pharm. [3] **10.** 289.)

G. Lechartier u. **F. Bellamy,** *Einwirkung giftiger und antiseptischer Dämpfe auf die Gährung der Früchte.* Die Früchte fahren bei Abschluss von Luft noch eine gewisse Zeit lang fort zu leben und zwar hängt die Dauer dieses Processes von dem Zustand ihrer Reife ab, in welchem sie gepflückt wurden. Dieses Leben der Zellen manifestirt sich durch eine Zerstörung des Zuckers unter Production von Alkohol und Kohlensäure. Werden die Früchte giftigen oder antiseptischen Dämpfen ausgesetzt, so wird die Lebensfähigkeit der Zellen völlig zerstört oder wenigstens beträchtlich vermindert. Am 6. Sept. 1873 wurden drei Versuche mit grünen Aepfeln (pommes de locard) begonnen, welche noch nicht zu ihrer normalen Grösse gediehen weren. In diesen jungen Früchten ist die zersetzende Thätigkeit der Zellen sehr bedeutend und geht in verhältnissmässig kurzer Zeit von Statten. Ein Apfel von 49 Grm Gewicht wurde in einen Ballon eingeschlossen und erzeugte in 49 Tagen mehr als 400 C.-C. Gas Vom 25. Oct. an hörte dieser Process auf und begann auch innerhalb 7 Monaten, nach welcher Zeit der Versuch beendigt wurde, nicht wieder. Bei drei anderen Versuchen, welche ebenfalls am 6. Sept. begonnen wurden, hing man in drei Ballons je einen Apfel, welche an demselben Tage gepflückt waren, auf. Auf den Boden des ersten Ballons brachte man einige Krystalle Carbolsäure, in den zweiten ein Fragment von Cyankalium und in den dritten ein Stück Campher. Unter dem Einflusse der Carbolsäure- und Blausäuredämpfe, welche sich in der Atmosphäre der beiden ersten Ballons vertheilten, entwickelte sich während 83 Tagen keine Spur von Gas. Nur im dritten Ballon entstand eine geringe Menge Gas. Die Wirkung des Camphers war also weniger energisch als die der anderen Substanzen; sie vermindert die Lebensfähigkeit der Zellen, ohne sie völlig zu zerstören. — Die hier gegebenen Versuche stehen auch im Einklang mit anderen von Gayon (s. d. folg. Notiz) ausgeführten, welcher von den Arbeiten der Vff. keine Kenntniss hatte. (C. r. **84.** 1035.)

U. Gayon, Ueber die *Einwirkung giftiger und antiseptischer Dämpfe auf die Gährung der Früchte.* Vf. hat zwei Versuchsreihen ausgeführt, welche am 9. Dec. 1876 resp. am 15. März 1877 begannen und zum Zwecke hatten, die Einwirkung gewisser Dämpfe auf die intracelluläre Gährung der Früchte zu studiren. Es dienten dazu Aepfel (pommes Dieu), welche in mit Gasableitung versehenen Gefässen aufgehängt waren. In letztere brachte man dann Schichten von Chloroform, Aether und Kohlenstoff. Vergleichsweise wurde ein anderer Versuch in gewöhnlicher Luft ohne Zusatz einer flüchtigen Substanz ausgeführt. Die Resultate stimmen ganz mit den in der vorstehenden Notiz mitgetheilten überein. Die Gasentwicklung begann in gewöhnlicher Luft rasch; in einem Falle wurden in 5 Wochen 305 C.-C., in einem zweiten 376 C.-C. Gas in 6 Wochen erhalten. Mit Chloroform und Aether aber entwickelt sich nicht eine einzige Gasblase; die Aepfel änderten nur aussen wie innen ihre Farbe. Mit Schwefelkohlenstoff begann die Gährung und bei einem Versuche wurden 15 C.-C., bei einem anderen 25 C.-C. Gas nach 4 resp. 5 Tagen erhalten. Doch hörte die Gasentwicklung bald auf und die Farbe änderte sich in ähnlicher Weise wie vorher erwähnt. Aether und Chloroform scheinen daher wie Carbol- und Cyanwasserstoffsäure die Gährung vollständig zu verhindern, während Schwefelkohlenstoff und Campher sie nur verlangsamen. (C. r. **84.** 1036.)

E. Schulze und **A. Urich**, Ueber die *stickstoffhaltigen Bestandtheile der Futterrüben.* 1. Die *Amide des Rübensaftes.* Aus den Untersuchungen der Vff. ergiebt sich, dass der Saft der von ihnen untersuchten Rüben neben Eiweissstoffen, Nitraten und geringen Mengen von Ammoniaksalzen zwei Körper aus der Classe der Säureamide, nämlich Glutamin und Asparagin, und eine organische Base, nämlich Betain oder Trimethylglykokoll enthält. Dass neben diesen Stoffen andere stickstoffhaltige Körper entweder gar nicht oder doch wenigstens nur in geringer Menge vorhanden sind, darüber suchen die Vff. durch besondere Betrachtungen und Berechnungen Gewissheit zu verschaffen. — 2. Die *Umwandlungen der stickstoffhaltigen Rübenbestandtheile* im zweiten Vegetationsjahre der Rüben. Hieraus hat sich Folgendes ergeben: Von den stickstoffhaltigen Wurzelbestandtheilen sind es vorzugsweise die durch Salzsäure zersetzbaren Amide (Glutamin und Asparagin) und das Betain, welche beim Austreiben der Wurzeln in die Triebe wandern und zur Ernährung der letzteren verwendet werden; sie sind demnach als die wichtigsten stickstoffhaltigen Reservestoffe der Rüben zu bezeichnen. Weit langsamer scheinen die Eiweissstoffe in die Triebe überzugehen und eine bedeutende Verringerung des Eiweissgehaltes der Wurzeln liess sich überhaupt nicht nachweisen. Was endlich die Nitrate betrifft, so war es auf Grund früherer Beobachtungen von vornherein als unwahrscheinlich zu bezeichnen, dass dieselben sich in bedeutendem Maasse an der Ernährung der Triebe betheiligen würden. Die Versuche zeigten denn auch, dass nur ein relativ geringer Theil der Nitrate in das Kraut übergeht und in demselben für die Bildung organischer Stickstoffverbindungen verwendet wird. Die Vff. heben schliesslich hervor, dass sich diese Untersuchungen nur auf diejenigen Umwandlungen stickstoffhaltiger Wurzelbestandtheile beziehen, welche in der zweiten Vegetationsperiode erfolgt sind. (Landw. Vers.-St. **20.** 193.)

F. Haberlandt, Der *Anbau der rauhhaarigen Sojabohne.* (Soja hispida. Mönch.). (Landw. Vers.-Stat. **20.** 247.)

Em. Pott, Untersuchungen betr. die *Fortpflanzung der Wärme im Boden durch Leitung.* (Landw. Vers.-St. **20.** 273.)

J. Iwanoff, Ueber das *Verhalten von Chlorlithiumlösungen zu dem Boden.* Vf. hat einen Boden, dessen Zusammensetzung durch Analyse festgestellt war, mit Lösungen von bekanntem Chlorlithiumgehalte längere Zeit in Berührung gelassen und die Flüssigkeit nachher wieder analysirt. Es ergab sich, dass der Boden aus den Chlorlithiumlösungen unter den in der Arbeit näher angeführten Versuchsbedingungen 17,35—21,02 p. c. Lithium absorbirt, und dass anstatt des absorbirten Lithiums die Lösung der Erde eine demselben beinahe äquivalente Menge von Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlornatrium und Spuren von Kalium entzieht. Dieselbe Erde absorbirte unter denselben Versuchsbedingungen 30,91 p. c. Chlorkalium und 16,16 p. c. Chlornatrium. Daraus ergiebt sich, dass die Quantität des absorbirten Lithiums der des Natriums, wenigstens unter den gegebenen Versuchsbedingungen, sehr nahe steht und bedeutend geringer als die des Kaliums ist. Ein solches Verhalten des Lithiums giebt über sein Vorkommen in dem Wasser vieler Mineralquellen Aufschluss. (Ber. Chem. Ges. **10.** 709.)

D. Müller, Ein Beitrag zur *Archibiosis Ch. Bastians.* Vf. hat die Versuche von Bastian (S. 261) mit aller Genauigkeit verschiedentlich wiederholt, aber keine Spur von Archibiosis in zuvor gekochtem, dann mit Kalilauge neutralisirtem und bei 50° längere Zeit behandeltem Harn entdecken können. Mit demselben negativen Resultate wurden die Versuche auf neutrale Fleischbrühe von Ochsenmuskelfleisch ausgedehnt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 776.)

M. Regensburger, Ueber die *Ausscheidung der Schwefelsäure im Harne nach Aufnahme von fein vertheiltem Schwefel im Darme.* (Ztschr. f. Biol. **12.** 479; Med. C.-Bl. **15.** 528.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. L. Smith, Beschreibung verschiedener *Niobsäure-Mineralien*: Columbit, Samarskit, Euxenit, Fergusonit, Hatchettolit und Rogersit. (Sill. Am. J. [3] **13.** 359.)

7. Analytische Chemie.

Fr. Stolba, Ueber die *Anwendung der Glaswolle und der Baumwolle bei quantitativen Bestimmungen.* (K. böhm. Ges. d. W. 10. Oct. 1876.)

E. Reichardt, Ueber *Untersuchung der Butter auf eine Verfälschung mit Talg* (Kunstbutter). (Arch. Pharm. [3] **10.** 339.)

H. Schiff, *Harnstoffreaction.* Zersetzt man eine Lösung von Harnstoff in etwa 3 Thln. Furfurollösung mit einigen Tropfen conc. Salzsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit, färbt sich allmälig prachtvoll purpurroth und erstarrt alsbald zu einer festen braunschwarzen Masse. In alkoholischen Lösungen tritt dieselbe Erscheinung ein. Vf. knüpft daran Betrachtungen über die *Constitution des Furfurols.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 773.)

Ueber die Hippursäurebildung in der Niere,

von

Arthur Hoffmann.

Nachdem Bunge und Schmiedeberg (Ueber die Bildung der Hippursäure. Arch. f. exper. Pathol. und Pharmakol. 6. 233) einen Theil der Bedingungen festgestellt hatten, unter welchen die Hippursäurebildung in der Niere Statt findet, ist es der Zweck der nachfolgenden Versuche, einige bis jetzt noch unbeantwortet gebliebene Fragen auf diesem Gebiete zu beantworten.

1. Ob die in den menschlichen Körper eingeführte Benzoësäure als Hippursäure auch in den Schweiss übergeht, wird von den einen Forschern behauptet, von den anderen dagegen geleugnet.

Schottin (Ueber die chem. Bestandtheile des Schweisses. Vierordt's Arch. f. phys. Heilkunde. Jahrg. XI. 97) und Meissner u. Shepard (Untersuchungen über die Entstehung der Hippursäure etc. Hannover 1866) konnten nach Aufnahme von Benzoësäure keine Hippursäure im Schweisse nachweisen, während H. Meissner (De sudoris secretione. Dissertation. Leipzig 1859) dieselbe unter diesen Bedingungen im genannten Secrete vorfand. Ein Versuch von Bunge und Schmiedeberg (a. a. O. 243), welche bei nierenlosen Fröschen nach Injection von Benzoësäure und Glykokoll die Bildung von Hippursäure nachgewiesen haben, lässt mit grösser Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass wenigstens beim Frosche auch in den Hautdrüsen Hippursäure gebildet wird.

Da die von Bunge und Schmiedeberg (a. a O. 234) zum Nachweise der Hippursäure angegebene Methode, welche bei allen meinen Versuchen benutzt wurde, ungleich sicherere Resultate giebt, als die Methoden, welche den früheren Beobachtern zu Gebote standen, war es von um so grösserem Interesse, weitere Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen.

Versuch I. In einem Dampfbade, dessen Temperatur ca. 50° C. betrug, verweilte ich 40 Minuten lang. Eine halbe Stunde vor Beginn des Bades nahm ich 1,0 Grm. benzoësaures Natron und 1,0 Grm. salzsaures Glykokoll zu mir; dieselbe Quantität von beiden Substanzen beim Beginn des Bades. Der sehr bald reichlich herabrieselnde Schweiss wurde während des Bades mit einem kleinen Schwämmchen aufgetupft und in einem Glase gesammelt. Die so erhaltenen 200 C.-C. Schweiss wurden sofort auf Hippursäure untersucht: Es ist keine Spur Hippursäure nachweisbar, ebensowenig Benzoësäure.

Um nun die Zeit, nach welcher die eingenommene Benzoësäure als Hippursäure ausgeschieden wird, zu bestimmen, wurde zunächst folgender Vorversuch angestellt:

Nachdem die Blase völlig entleert worden ist, werden 1,5 Grm. benzoësaures Natron eingenommen. Der Urin wird während der folgenden $2^1/_2$ Stdn. nach Ablauf von je einer halben Stunde entleert und gesondert auf Benzoësäure und Hippursäure untersucht. In jeder der 5 Portionen wird Hippursäure gefunden. Die Quantität derselben ist nicht sehr verschieden; in dem nach $1^1/_2$ und 2 Stdn. entleerten Urin ist am meisten vorhanden, von der dritten Stunde an nimmt die Quantität wieder ab. Der nach Ablauf der ersten halben Stunde entleerte Urin enthält eine geringe Menge Benzoësäure neben Hippursäure.

Bei der Wiederholung von Versuch I wurde die erste Quantität Benzoësäure u. Glykokoll etwas früher eingenommen.

Versuch II. In einem Dampfbade von ca. 50° C. verweilte ich 45 Minuten lang. 1 Stunde vor Beginn, $^1/_2$ Stunde vor Beginn und zu Beginn des Bades werden je 1,0 Grm. benzoësaures Natron und 1,0 Grm. salzsaures Glykokoll genossen; im Ganzen also je 3,0 Grm. von beiden Substanzen. Vor Einnehmen der ersten Portion

wird die Blase entleert und bis zu Beginn des Bades kein Urin mehr gelassen. Der in reichlicher Menge secernirte Schweiss wird wie in Versuch I gesammelt; seine Menge beträgt 260 C.-C. Der während des Bades entleerte Urin (110 C.-C.) wird gleichfalls gesammelt. Beide Secrete werden getrennt untersucht. Diese Untersuchung ergiebt: Im Schweisse ist keine Spur von Hippursäure, auch keine Benzoësäure vorhanden. Im Urine findet sich Hippursäure in reichlicher Menge, dagegen keine Benzoësäure.

Aus diesen beiden Versuchen folgt, dass nach Einführen von Benzoësäure in den menschlichen Organismus weder Hippursäure noch Benzoësäure im Schweisse auftritt.

Interessant ist der Umstand, dass in dem Vorversuche, in welchem nur Benzoësäure genossen worden war, neben der Hippursäure auch Benzoësäure im Urin auftrat; während bei Versuch II, in welchem Benzoësäure und Glykokoll genommen worden war, keine Benzoësäure, sondern nur Hippursäure im Urin gefunden wurde. Die Resultate dieser beiden Versuche sprechen also für eine Vereinigung des eingeführten Glykokolls mit der Benzoësäure.

Dasselbe Resultat erhielt Spengel (Ueber den chemischen Vorgang bei der Bildung der Hippursäure, Bern 1875) bei einem von Bunge u. Schmiedeberg (a. a. O. 248) ausführlich mitgetheilten Versuche. Auch ein von den zuletzt genannten Forschern (a. a. O. 244) angestellter Versuch bestätigt das oben angegebene Resultat; dieselben fanden nämlich nach Injection von Benzoësäure und einer äquivalenten Menge Glykokoll in die Jugularis nur Hippursäure und keine Benzoësäure im Harn des zu dem Versuche benutzten Hundes. In einem weiteren Versuche erhielten Bunge und Schmiedeberg (a. a. O. 248) freilich ein entgegengesetztes Resultat.

2. Um nun einen weiteren Beweis dafür beizubringen, dass es das eingeführte Glykokoll ist, welches sich mit der Benzoësäure zu Hippursäure verbindet, wurden in den folgenden Versuchen statt des Glykokolls andere Amidosäuren von vollkommen gleichen Eigenschaften, zunächst Alanin (α-Amidopropionsäure, durch die Güte des Hrn. Prof. Nencki in Bern erhalten), $C_3H_7NO_2$, zugesetzt, in der Erwartung, dass sich dann der gewöhnlichen Hippursäure homologe Säuren, im vorliegenden Falle also die bisher unbekannte Alaninhippursäure, $C_{10}H_{11}NO_3$, bilden würden.

Versuch III. Ein ausserordentlich grosser Hund wird durch Verbluten und Compression der Trachea getödtet. Es werden auf diese Weise 2050 C.-C. Blut erhalten. Die Durchleitung des defibrinirten und colirten Blutes durch die eine ausgeschnittene Niere beginnt 1 Stunde 20 Min. nach dem Tode des Thieres. Zu Beginn der Durchleitung werden dem Blute 1,22 Grm. Benzoësäure u. die äquivalente Menge (0,89 Grm.) Alanin zugesetzt. $1^1/_2$ Stunden nach Beginn der Durchleitung werden weitere 1,22 Grm. Benzoësäure und 0,89 Grm. Alanin und nach weiteren 1 St. 50 Min. schliesslich nochmals dieselbe Quantität beider Substanzen zugesetzt: im Ganzen also 3,66 Grm. Benzoësäure und 2 67 Grm. Alanin. Die Durchleitung dauert $6^1/_2$ Stunden. Druck meist 100 Mmtr. Hg; nie mehr als 200 Mmtr. Hg; das Blut fliesst stets im Strahle aus der Vene ab. Bei 130 Mmtr. Hg fliessen in 10 Min. 800 C.-C. Blut ab, so dass also während der ganzen Dauer des Versuches etwa 31 Liter durchgeleitet werden; dasselbe Blut passirt die Niere etwa 15 Mal. Aus dem Ureter fliessen mehrere C.-C. einer schwach gelben Flüssigkeit aus.

12 Stunden nach Beendigung der Durchleitung beginnt die gemeinschaftliche Untersuchung des durchgeleiteten Blutes, der Flüssigkeit aus dem Ureter und der Niere; dieselbe wird genau wie diejenige auf gewöhnliche Hippursäure ausgeführt. Es wird hierbei eine Säure erhalten, welche in grossen weissen, von gewöhnlichen Hippursäurekrystallen völlig verschiedenen Nadeln krystallisirt. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denjenigen der gewöhnlichen Hippursäure; sie sind nur dadurch unterschieden, dass die erhaltene Säure sich in heissem Wasser weniger leicht

löst, als die gewöhnliche Hippursäure. Beim Erhitzen sublimirt sie zu Benzoësäure, von welcher sie sich durch ihre Unlöslichkeit in Petroleumäther leicht unterscheiden lässt. Das Gewicht der völlig reinen, über Schwefelsäure getrockneten Krystalle beträgt 0,3975 Grm. Bei der versuchten Darstellung des Silbersalzes zersetzte sie sich leider zu Benzoësäure, so dass das benzoësaure Salz erhalten wurde. Die Elementaranalyse, welche mit dem Reste der Substanz angestellt werden sollte, missglückte. Leider fehlte die zu einer Wiederholung des Versuches nöthige Quantität Alanin; es war deshalb nicht möglich, mit Sicherheit nachzuweisen, dass die erhaltene Säure in der That die erwartete Alaninhippursäure war.

Die Durchleitungsversuche durch die ausgeschnittene Niere wurden ganz in derselben Weise wie von Bunge und Schmiedeberg (a. a. O. 246) ausgeführt. Das aus der Vene abgeflossene Blut wurde bei den mit sauerstoffhaltigem Blute angestellten Versuchen stets, bevor es von Neuem durch die Niere geleitet wurde, mit atmosphärischer Luft so lange geschüttelt, bis es wieder eine arterielle Farbe angenommen hatte und dann colirt.

Ein dem vorigen vollkommen analoger Versuch wurde in der Weise angestellt, dass statt Glykokoll eine weitere Amidos., nämlich das käufliche Leucin, $C_6H_{13}NO_2$, zugesetzt wurde, um so event. die noch unbekannte Leucinhippursäure, $C_{13}H_{17}NO_3$, zu erhalten. Da Kalbsblut und Kalbsnieren leichter zugänglich waren als dieselben Organe vom Hunde, wurde der folgende Versuch am Kalbe angestellt, dessen Blut und Nieren nach den Untersuchungen von Bunge und Schmiedeberg (a. a. O. 251) unter normalen Verhältnissen ebenfalls keine Hippursäure enthalten.

Versuch IV. $^1/_2$ Stde. nach dem Tode durch Verbluten werden einem Kalbe die Nieren herausgenommen. Von drei anderen Kälbern, welche 1 Stde. vor dem erwähnten Thiere ebenfalls durch Verbluten getödtet waren, wird das Blut (2800 C.-C.) defibrinirt und colirt. Die Durchleitung durch die eine Niere beginnt 50 Min. nach dem Herausschneiden. Zu Beginn der Durchleitung werden 1,22 Grm. Benzoësäure und die äquivalente Menge (1,31 Grm.) Leucin dem Blute zugesetzt; dieselbe Quantität 1 St. 50 Min. nach Beginn der Durchleitung und schliesslich nochmals dieselbe Quantität 2 Stdn. später; im Ganzen also 3,66 Grm. Benzoësäure und 3,93 Grm. Leucin. Dauer der Durchleitung 6 St. 20 Min. Trotz Steigerung des Druckes auf 260 Mmtr. Hg fliesst das Blut nur in Tropfen aus der Vene ab; die ganze Blutmenge passirt nur etwa 2 Mal die Niere. Aus dem Ureter fliessen mehrere C.-C. einer Anfangs hellen, später mehr röthlichen Flüssigkeit aus.

21 Stunden nach Beendigung der Durchleitung wird die Untersuchung des Blutes, der Nieren und der aus dem Ureter ausgeflossenen Flüssigkeit genau wie bei gewöhnlicher Hippursäure vorgenommen. Die schliesslich erhaltenen Krystalle werden mit den beim nächsten Versuche gewonnenen vereinigt.

Da bei Versuch IV das Blut, vielleicht wegen Quellungen des jugendlichen Nierengewebes, nur sehr langsam circulirte, wurde derselbe beim Hunde wiederholt und von weiteren Versuchen am Kalbe Abstand genommen.

Versuch V. Ein grosser Hund wird durch Verbluten aus der Carotis getödtet; die Menge des dabei erhaltenen Blutes beträgt 1660 C.-C. $1^1/_4$ Stunde nach dem Tode des Thieres beginnt die Durchleitung des defibrinirten u. colirten Blutes, dem 1,22 Grm. Benzoësäure und 1,31 Grm. Leucin zugesetzt waren, durch die eine ausgeschnittene Niere. $1^1/_2$ Stunden nach Beginn der Durchleitung werden weitere 1,22 Grm. Benzoësäure und 1,31 Grm. Leucin dem Blute zugesetzt. Dauer der Durchleitung $5^1/_2$ Stdn. Druck durchschnittlich 160—180 Mmtr. Hg. Die Menge des ausfliessenden Blutes beträgt während 10 Minuten durchschnittlich 180 C.-C.; im Ganzen fliessen also durch die Niere etwa 6 Lit. Nur ganz kurz fliesst ein continuirlicher Strahl ab, sonst nur einzelne Tropfen. Aus dem Ureter fliessen mehrere C.-C. einer ziemlich klaren, gelblich-röthlichen Flüssigkeit aus.

Die gemeinschaftliche Untersuchung des Blutes, der Niere und der Flüssigkeit aus dem Ureter beginnt 18 Stunden nach Beendigung des Versuches u. wird in derselben Weise wie bei gewöhnlicher Hippursäure vorgenommen. Es wird hierbei eine geringe Quantität normaler Hippursäure gewonnen, welche mit den bei Versuch IV erhaltenen, ebenfalls aus gewöhnlicher Hippursäure bestehenden Krystallen vereinigt wird. Die so erhaltene Menge beträgt zusammen, der Schätzung nach, etwa 0,04 Grm.

Aus Versuch IV und V folgt, dass das käufliche Leucin sich beim Durchleiten durch die Niere entweder gar nicht mit Benzoësäure verbindet, oder dass die hierbei gebildete Säure sich bei den Manipulationen, welche zum Zwecke ihrer Darstellung mit der zu untersuchenden Flüssigkeit vorgenommen werden, zersetzt.

Der Umstand, dass sich in Versuch IV u. V eine geringe Menge gewöhnlicher Hippursäure gebildet hat, findet seine Erklärung darin, dass in dem reinen Blute oder der Niere eine geringe Quantität Glykokoll enthalten gewesen ist, welches sich mit der zugesetzten Benzoësäure zu gewöhnlicher Hippursäure vereinigt hat. Es steht dies im besten Einklange mit einem Versuche von Bunge und Schmiedeberg (a. a. O. 249); dieselben erhielten ebenfalls bei einem Durchleitungsversuche durch die Hundeniere nach Zusatz von Benzoësäure ohne Glykokoll zum Blute eine geringe Quantität gewöhnlicher Hippursäure.

3. Dass die Blutkörperchen eine wesentliche Rolle bei der Bildung der Hippursäure in der Niere spielen, geht aus den Resultaten mehrerer von Bunge und Schm. (a. a. O. 254) angestellter Versuche mit Sicherheit hervor.

Die bis jetzt noch unbeantwortete Frage, welcher Art die Rolle der Blutkörperchen bei der Hippursäurebildung ist, sollte durch die folgenden Versuche beantwortet werden.

Zunächst handelte es sich darum, zu bestimmen, ob die Blutkörperchen nur in intactem Zustande eine Bildung von Hippursäure ermöglichen, oder ob auch nach ihrer Zerstörung die verschiedenen chemischen Bestandtheile des Blutes dieselbe Wirkung auszuüben im Stande sind. Ein in folgender Weise angestellter Versuch sollte nach dieser Richtung hin den Ausschlag geben.

Ein sehr grosser Hund wird durch Verbluten aus der Carotis getödtet; hierbei werden 1550 C.-C. Blut erhalten, welche defibrinirt und colirt werden. Sodann werden durch Einleiten von völlig reinem Aether die Blutkörperchen im gewonnenen Blute total zerstört. Der Aether wird mittels energischen Durchleitens von Luft vollständig entfernt, etwa 20 C.-C. destillirtes Wasser dem Blute zugesetzt und letzteres nochmals colirt. $1^1/_2$ Stdn. nach dem Tode des Thieres beginnt der Versuch der Durchleitung durch die eine ausgeschnittene Niere mit dem vorerst von jedem sonstigen Zusatze freien, in der oben angegebenen Weise behandelten Blute. Eine Durchleitung war jedoch nicht ausführbar, da absolut kein Blut aus der Vene abfloss, obwohl der Druck bis auf 300 Mmtr. Hg gesteigert und zum Ueberflusse die in Blut gelegte Niere durch Erwärmen auf einem Wasserbade auf die normale Körpertemperatur gebracht wurde. Auch aus dem Ureter floss keine Flüssigkeit aus. Bei der Untersuchung der Niere wurde in keiner Arterie ein Blutgerinnsel gefunden, sämmtliche Arterien waren prall mit Blut gefüllt; das Circulationshinderniss lag also darin, dass die Capillaren für die Blutflüssigkeit nach der Zerstörung der Blutkörperchen nicht durchgängig sind.

Die Frage, ob die Blutkörperchen nur als Sauerstoffträger bei der Hippursäurebildung wirken, sollte durch die folgenden Versuche erledigt werden.

Wegen der bedeutenden Schwierigkeiten, welche mit der vollständigen Verdrängung des Blutsauerstoffes mittels eines indifferenten Gases, z. B. Stickstoff, verbunden sind, wurde bei den folgenden Durchleitungsversuchen der Sauerstoff durch Kohlenoxyd aus dem Blute verdrängt.

Versuch VI. Ein kleiner Hund wird durch Verbluten aus der Carotis und Compression der Trachea getödtet. Die bei der Verblutung erhaltenen 230 C.-C. Blut werden defibrinirt, colirt und durch Einleiten eines Kohlenoxydstromes sauerstofffrei gemacht. $^1/_2$ Stunde nach dem Tode werden 50 C.-C. des so behandelten Blutes durch die eine ausgeschnittene Niere geleitet, besonders gesammelt und gemeinschaftlich mit der anderen Niere untersucht. Die weiteren 180 C.-C. des Blutes werden mit 0,488 Grm. Benzoësäure und einer äquivalenten Menge (0,446 Grm.) salzsauren Glykokolls versetzt und durch die nämliche Niere geleitet. Durch das aus der Vene auslaufende Blut wird stets von Neuem ein Kohlenoxydstrom geleitet, ehe es der Nierenarterie wieder zugeführt wird. Aus dem Ureter fliessen während der ganzen Dauer des Versuches einige Tropfen einer fast vollständig klaren Flüssigkeit ab. Dauer der Durchleitung $2^1/_2$ Stunden; dasselbe Blut passirte die Niere etwa 15 Mal, im Ganzen fliessen also durch etwa 3 Liter. Druck nie mehr als 180 Mmtr. Hg. Der Gasometer, welcher den Druck der Wasserleitung auf das Blut in dem Reservoir übertrug, war mit Kohlenoxyd gefüllt, so dass der über dem durchzuleitenden Blute befindliche Raum zum grössten Theile von Kohlenoxyd eingenommen wurde.

Die zuletzt durchgeleiteten 180 C.-C. Blut werden sofort gemeinschaftlich mit der zum Versuche benutzten Niere auf Hippursäure untersucht. Gesondert hiervon wird dieselbe Untersuchung an der anderen Niere nebst den Anfangs durchgeleiteten 50 C.-C. Blut ausgeführt. Bei keiner von beiden Untersuchungen war eine Spur von Hippursäure zu finden.

Ein weiterer Versuch mit Kohlenoxydblut wird in etwas modificirter Weise angestellt.

Versuch VII. Ein mittelgrosser Hund wird durch Verbluten aus der Carotis und Compression der Trachea getödtet. Die auf diese Weise erhaltene Blutmenge beträgt 600 C.-C., welche defibrinirt und colirt werden. 350 C.-C. hiervon werden in derselben Weise wie bei Versuch VI, mittels Durchleiten eines Kohlenoxydstromes, sauerstofffrei gemacht; die übrigen 250 C.-C. werden einstweilen zurückgestellt. Die Durchleitung des Kohlenoxydblutes durch die eine ausgeschnittene Niere beginnt 1 Stunde nach dem Tode des Thieres. Nachdem zuerst 140 C.-C. zur Entfernung des noch in der Niere befindlichen sauerstoffhaltigen Blutes durchgeleitet worden sind, werden 0,48 Grm. benzoësaures Natron u. eine äquivalente Menge (0,36 Grm.) salzsaures Glykokoll dem Kohlenoxydblute zugesetzt und mit der Durchleitung fortgefahren. 1 Stunde nach Zusetzen der ersten Portion werden weitere 0,48 Grm. benzoësaures Natron und 0,36 Grm. salzsaures Glykokoll zugesetzt. Wie in Versuch VI wurde auch bei diesem Versuche durch das aus der Vene ausgeflossene Blut vor seiner weiteren Durchleitung ein Kohlenoxydstrom geleitet; auch stand das durchzuleitende Blut wieder mit einem mit Kohlenoxyd gefüllten Gasometer in Verbindung. Zwei Stunden nach Beginn der Durchleitung wird dieselbe unterbrochen. Druck durchschnittlich 160 Mmtr. Hg; zuerst war die Ausflussgeschwindigkeit bedeutend geringer als zuletzt. Es fliessen nämlich Anfangs bei 100 Mmtr. Hg in 10 Minuten nur 150 C.-C. ab; dagegen zuletzt bei 160 Mmtr. Hg in derselben Zeit 500 C.-C. Im Ganzen flossen durch die Niere etwa 4 Liter; dasselbe Blutquantum passirte die Niere also 12 Mal.

Das Kohlenoxydblut wird jetzt mit Fliesspapier von der Oberfläche der Niere entfernt, die Zuleitungsröhren gereinigt und die Nierenarterie mit einem zweiten Reservoir in Verbindung gesetzt, welches die 250 C.-C. des sauerstoffhaltigen Blutes enthält und mit einem mit reiner Luft gefüllten Gasometer zur Fortpflanzung des Druckes der Wasserleitung verbunden ist. Zuerst werden 30 C.-C. zur Entfernung des noch in der Niere befindlichen Kohlenoxydblutes durchgeleitet und entfernt. Sodann werden 0,48 Grm. benzoësaures Natron und 0,36 Grm. salzsaures Glykokoll zu

Niere durch dieselbe geleitet; die Durchleitung beginnt 1 Stunde nach dem Tode des Thieres. Sodann werden 0,96 Grm. benzoësaures Natron und 0,73 Grm. salzs. Glykokoll zugesetzt; 1 Stunde später weitere 0,48 Grm. benzoësaures Natron u. 0,37 Grm. salzsaures Glykokoll. Dauer der Durchleitung, von dem ersten Benzoësäurezusatze an gerechnet, 3 Stdn. Druck durchschnittlich 80 Mmtr. Hg, nie mehr als 120 Mmtr. Hg; bei 80 Mmtr. Hg fliessen während 10 Min. 500 C.-C. ab, stets im Strahle. Im Ganzen fliessen ab 9 Lit.; dasselbe Blutquantum passirt die Niere etwa 17 Mal.

Die Untersuchung des Blutes und der Niere beginnt 21 Stunden nach Beendigung der Durchleitung; es wird eine geringe Quantität, der Schätzung nach etwa 0,02 Grm., Hippursäure gefunden.

Der folgende Versuch wurde wieder etwas modificirt, um die Einwirkung des Chinins womöglich noch zu verstärken.

Versuch X. Ein mittelgrosser Hund wird durch Verbluten aus der Carotis getödtet; es werden 900 C.-C. Blut erhalten, welche defibrinirt, colirt und mit 0,82 Grm. salzsaurem Chinin (1,0 Grm. Chin.: 1100 C.-C. Blut) versetzt werden. Die Durchleitung des so behandelten Blutes durch die eine ausgeschnittene Niere beginnt 1 Stunde nach dem Tode des Thieres und dauert 1 Stunde. Hierauf werden 0,96 Grm. benzoësaures Natron und 0,73 Grm. salzsaures Glykokoll dem Blute zugesetzt und mit der Durchleitung fortgefahren. 1 Stunde nach diesem Zusetzen werden weitere 0,48 Grm. benzoësaures Natron und 0,36 Grm. salzsaures Glykokoll zugesetzt. Ende der Durchleitung 2 Stunden nach Zusetzen der ersten Portion Benzoësäure. Druck nie mehr als 200 Mmtr. Hg; gewöhnlich 160 Mmtr. Hg. Bei 160 Mmtr. Hg fliessen während 10 Min. 600 C.-C. Blut aus; in den letzten 2 Stdn. also 7 Liter oder dieselbe Blutmenge 8 Mal.

Die Untersuchung des Blutes und der Niere beginnt 21 Stdn. nach Beendigung der Durchleitung. Es wird dabei eine geringe Quantität Hippursäure gefunden; das Gewicht der unreinen Krystalle sammt der zu einer syrupösen Masse eingetrockneten Mutterlauge beträgt 0,059 Grm.; die umkrystallisirten reinen Krystalle wiegen nur 0,0109 Grm.

Aus den Versuchen VIII, IX und X folgt, dass durch die Vergiftung der Niere mit Chinin die Fähigkeit derselben, Hippursäure zu bilden, sehr bedeutend herabgesetzt wird. Im Vergleiche mit anderen Durchleitungsversuchen durch die normale Niere hätte sich z. B. in Versuch VIII etwa die sechsfache Quantität der wirklich gebildeten Hippursäure ohne diesen Einfluss des Chinins bilden müssen. In Versuch X ferner war offenbar in Folge der noch länger dauernden Einwirkung des chininhaltigen Blutes auf das Nierengewebe vor Zusatz von Benzoësäure und Glykokoll die Quantität der gebildeten Hippursäure noch geringer als in den Versuchen VIII und IX. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass, wenn es einmal gelungen ist, das Nierengewebe vollständig mit Chinin zu vergiften, oder mit anderen Worten: das Leben des gesammten Nierengewebes zu zerstören, die Fähigkeit der Niere, aus Benzoësäure und Glykokoll Hippursäure zu bilden, damit auch vollständig erloschen ist.

Aus den Resultaten sowohl der Versuche VI und VII, als auch namentlich der Versuche VIII, IX und X erscheint demnach der Schluss gerechtfertigt, dass die Fähigkeit, aus Benzoësäure und Glykokoll Hippursäure zu bilden, eine Function der lebenden Niere ist.

Strassburg i. E., Anfang März 1877. (Inauguraldissertation vom Vf. mitgeth.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 27. Chemisches Central-Blatt. 4. Juli 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Ch. H. Gimingham, Ueber eine *neue Form der Sprengel'schen Luftpumpe und den Vacuumzapfen.* (Pol. J. **224.** 308.)

Maumené, Ueber ein *Gashydrometer.* Dasselbe dient zur raschen Messung eines Gasvolumens behufs technischer Analyse. Es besteht aus einem cylindrischen Gefässe, welches oben mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen ist. Durch die eine Durchbohrung geht ein Glasrohr, welches das Gas zuführt. Dieses ist im Innern des Gefässes mit einem dünnwandigen Kautschukbeutel verbunden, welcher im aufgeblasenen Zustande das Volum des Cylinders ganz erfüllt. Die andere Durchbohrung enthält ein kurzes Abflussrohr. Der Cylinder wird völlig mit Wasser gefüllt und dadurch der Kautschukballon entleert, dann der Kork dicht verschlossen und nun das Gaszuführungsrohr mit dem Gasentwickelungsapparate verbunden. Während dessen befindet sich der Cylinder in einer horizontalen Lage. Indem das Gas in den Kautschukbeutel tritt, verdrängt es ein gleiches Volum Wasser, welches man in einen graduirten Cylinder fliessen lässt und misst. (C. r. **84.** 1104.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Schröder, Ueber *einfache Volumverhältnisse vieler fester organischer Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 848.)

Berthelot, Ueber die *Constitution der Salze und Säuren in Lösungen.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 338; C.-Bl. 1876. 3.)

Berthelot, Ueber die *thermische Bildung des Hydroxylamins oder des Oxyammoniaks.* (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 433; C.-Bl. 1876. 620.)

3. Anorganische Chemie.

A. C. Christomanos, Das *spec. Gewicht des Jodtrichlorides.* Eine neue Methode zur *Bestimmung des spec. Gew. zersetzlicher Körper.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 782.)

Gresheintz, Ueber ein Verfahren zur *Darstellung der phosphorigen Säure.* Vf. hat das gebräuchliche mühsame Verfahren zur Darstellung krystallisirter phosphoriger Säure, um namentlich die Abdampfung der wässerigen Lösung zu vermeiden, abzukürzen gesucht, indem er das Wasser vollständig mit Phosphortrichlorid sättigt. Das Phosphortrichlorid wird auf 60° erhitzt, durch einen raschen Luftstrom verjagt und die Dämpfe durch zwei Flaschen geleitet, deren jede etwa 100 Grm. auf 0° abgekühltes Wasser enthält. Nach etwa 4 Stunden ist der Inhalt des ersten Ballons mit Trichlorid gesättigt und in einen dicken Krystallbrei übergegangen. Man giesst denselben auf einen mit Asbest verstopften Trichter und saugt die Mutterlauge durch die Wasserluftpumpe ab. Hierauf wäscht man die Krystalle drei Mal mit sehr kleinen Mengen auf 0° abgekühlten Wassers und trocknet das Pro-

duct im Vacuum. Man erhält so reine phosphorige Säure. Der Inhalt des zweiten Ballons, in welchem das durch den ersten Ballon gegangene Phosphortrichlorid verdichtet worden ist, wird zu einer neuen Operation verwendet. Der freie Phosphor, von dem das Phosphortrichlorid schwer zu trennen ist, hindert bei dieser Darstellungsmethode nicht. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 443.)

Fr. Stolba, Zur *Darstellung des Kieselfluorammoniums auf nassem Wege.* Will man dieses Präparat aus Kieselflusssäure unter Zusatz von Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammoniak darstellen, so empfiehlt sich hierzu folgende Methode. Man theilt die zu verarbeitende Kieselflusssäure in zwei Theile zu $^1/_3$ und $^2/_3$ ein. Das eine Drittel versetzt man unter fleissigem Rühren so lange mit Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammoniak in kleinen Antheilen, bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt. Alsdann giesst man die zwei Drittel der Kieselflusssäure zu und verdampft, am besten in Platin, auf einen kleinen Rest, der aber alles gebildete Kieselfluorammonium in Lösung enthalten soll. Man filtrirt die heisse Flüssigkeit von der darin suspendirten Kieselsäure ab, süsst diese am Filter aus und verdampft die Filtrate bis zur Bildung eines Salzhäutchens, worauf man erkalten lässt. Bezüglich der Filtration muss bemerkt werden, dass dieselbe, obzwar sie die Kieselsäure betrifft, in diesem Falle keine Schwierigkeiten bietet. Man trennt die angeschossenen schönen Krystalle von der Mutterlauge, verdampft diese wiederum etc., wobei man noch einige Krystallanschüsse von abnehmender Reinheit erhält. Man reinigt die Krystalle zweckmässig durch wiederholte Krystallisation. Lässt man eine Auflösung dieses Salzes in grösseren Quantitäten freiwillig verdunsten, so erhält man Oktaëder und Oktaëderzwillinge dieses Salzes, welche eine Kantenlänge bis 1 Cmtr. erlangen können. Vf. fand die Dichte des reinen krystallisirten Kieselfluorammoniums an fein zerriebenen Krystallen zu 1,9469 (14° C.), jene des sublimirten fein zerriebenen Salzes zu 1,9966 ($17^1/_2$° C.). Die bei $17^1/_2$ C. gesättigte wässerige Lösung ergab bei einer Dichte von 1,0961 einen Gehalt von 15,67 Thln. Salz, woraus folgt, dass sich 1 Thl. desselben in 5,38 Thln. Wassers von 17,5° C. löst. Weingeist löst desto weniger, je mehr Alkohol er enthält, z. B. solcher von 31 Gewichtsprocent löst 1 Thl. Salz auf $47^1/_2$ Thl. Weingeist auf. (K. böhm. Ges. d. W. Oct. 1876.)

4. Organische Chemie.

F. Krafft, Ueber *Reactionsverhältnisse einiger Fettkörper bei durchgreifender Chlorirung. — Perchlormesol.* Wie Vf. früher (1876, 627) gezeigt hat, tritt bei durchgreifender Chlorirung von Hexyljodid immer Perchlorbenzol, C_6Cl_6, auf, doch ist letzteres nie das ausschliessliche Reactionsproduct. Bei einer Wiederholung der Versuche wies Vf. zunächst noch das Auftreten von *Perchlormethan* und *Perchloräthan* nach, und unter geeigneten Modificationen des Verfahrens konnte die Reaction so geleitet werden, dass gar kein Perchlorbenzol auftrat, sondern ein Gemenge von Perchlormethan, Perchloräthan und einem bei 283—284° destillirenden Körper von der Formel C_4Cl_6, welchen Vf. *Perchlormesol* nennt, da derselbe in seinen genetischen Beziehungen die Mitte zwischen Perchloräthan und Perchlorbenzol hält. In Wasser ist das Perchlormesol nicht löslich; es krystallisirt aus alkoholischer Lösung in dünnen glänzenden Prismen. Die Reaction, welche zur Entstehung desselben führt, entspricht der Gleichung

$$C_6H_{13}J + 14\,Cl_2 = C_4Cl_6 + 2\,CCl_4 + 13\,ClH + ClJ.$$

Nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen erscheint es statthaft, die Resultate einer durchgreifenden Einwirkung des Chlors auf Kohlenwasserstoffe in folgender Weise zu präcisiren. Im Allgemeinen verläuft diese Einwirkung in gleichem Sinne wie diejenige des Sauerstoffes, indem sie bestrebt ist, das dem Kohlenoxyd gleichwerthige Perchlormethan, die dem Wasser entsprechende Salzsäure zu bilden. Dieser spaltenden Tendenz des Chlors steht jedoch die grosse Bildungstendenz der Glieder der oben genannten Condensationsreihe im Wege, und so bleibt der Process, statt ganz bis zum Perchlormethan zu verlaufen, je nach den Versuchsbedingungen und der Zusammensetzung des Ausgangsmateriales bei einem oder dem anderen der letzteren stehen. Für die überaus häufige Entstehung des Perchlorbenzols, resp. Benzols, deren heutiger nur eine Seite vertretender Ausdruck die aromatische Theorie ist, die aber einer sachlichen Erklärung bisher ermangelt, wird nun in ungezwungenster Weise durch die Thatsache angebahnt, dass die genannten Körper vermöge ihrer Stabilität gewissermaassen auf der Scheide zwischen den beiden Reactionsrichtungen stehen, deren eine die Spaltung, deren andere die Condensation des Kohlenstoffkernes bewirkt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 801.)

A. Müntz und **E. Aubin,** Untersuchungen über den *Mannit* mit Bezug auf seine optischen Eigenschaften. (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 553; C.-Bl. 1877. 164.)

H. Lescoeur, Ueber die *sauren Acetate.* Vf. theilt Versuche mit, welche von den Angaben Villiers' (S. 371) abweichen. (C. r. **84.** 1029.)

E. Schmidt und **J. Berendes,** Zur Kenntniss der *flüchtigen Säuren des Crotonöles.* Als Säuren des Crotonöles waren früher von Schlippe neben Stearin-, Palmitin-, Laurin-, Myristicinsäure, die Croton-, Angelica- u. Oelsäuren bezeichnet worden, während Geuther

und Fröhlich in der Mutterlauge der Crotonseife die Gegenwart von Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Tiglinsäure darthaten. In Bezug auf letzteren Körper sprachen sie die Vermuthung aus, dass es möglich sei, dass er mit der von Frankland u. Duppa dargestellten Methylcrotonsäure identisch sei. Um letztere Frage zu entscheiden, haben die Vff. vergleichende Versuche angestellt und gefunden, dass beide Körper in der That identisch sind. (Ber. Chem. Ges. **10**. 835.)

E. Demarçay, Ueber einige *Derivate des Acetylessigesters*. Verschiedene Arbeiten, welche über diesen Gegenstand in neuerer Zeit veröffentlicht worden sind, veranlassen den Vf. zur Mittheilung folgender vorläufigen Thatsachen. Im vorigen Jahre theilte Vf. mit, dass er durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf einfach oder zweifach gebromten Acetylisopropylessigester zwei neue Säuren erhalten habe, welche ihrer Zusammensetzung zu Folge der Angelica- und der Oxyangelicasäure nahe ständen (1876. 675). Jetzt hat er indess gefunden, dass dies nicht der Fall ist. Die erste Verbindung (Schmelzp. 123—124°) entspricht der Formel $3\,C_6H_8O_2 + H_2O$; das Wassermolekül kann erst bei sehr hoher Temperatur entfernt werden. Dieses Product krystallisirt sehr leicht; bei langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung scheidet es sich in Krystallen von mehreren Centimeter Länge ab, welche dem orthorhombischen Systeme anzugehören scheinen. Obgleich es eine schwach saure Reaction hat, unterscheidet es sich doch in mehrfacher Hinsicht von den gewöhnlichen Säuren. Seine Lösung mit Eisenchlorid giebt eine intensiv rothviolette Färbung. Durch PCl_5 wird es unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure angegriffen, aber das erhaltene Product zersetzt sich nicht wie die Säurechloride mit Wasser. Ueberdies ist es nicht möglich, mit irgend einer Base ein krystallisirtes Salz zu erhalten. Vf. bezeichnet den Körper mit dem Namen *Hexinsäure* (acide hexique). Diese Säure, sowie ihr Reactionsproduct mit dem Phosphorpentachlorid giebt mit Brom gut charakterisirte Derivate. Was die andere Verbindung betrifft, welche man durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Bromderivat des Acetylisopropylessigesters erhält und welches Vf. *Hexensäure* (acide hexénique) nennt, so scheidet es sich aus alkoholischer Lösung in gut ausgebildeten Krystallen ab. Es schmilzt bei 187°. Jedoch konnte es nicht in vollkommen reinem Zustande gewonnen werden, so dass Vf. keinen bestimmten Aufschluss über seine Zusammensetzung erhalten hat. Die Formel, welche noch am besten mit den Analysen stimmt, ist die einer *Oxyhexinsäure* (ac. oxyhexique) $3\,C_6H_8O_2 + H_2O$. Das Resultat dieser Versuche war so unerwartet, dass Vf. auch andere homologe Derivate des Acetylessigesters in gleicher Richtung untersuchte, nämlich den Acetyläthyl- und Acetylmethylessigester. Diese beiden Ester wurden in der Kälte mit 1 Mol. Brom und dann mit alkoholischem Kali behandelt u. gaben zwei Producte, welche der Hexinsäure vollkommen entsprachen, sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid rötheten und leicht krystallisirten. Vf. nennt dieselben *Pentinsäure* (ac. pentique) und *Tetrinsäure* (ac. tétrique). Sie entsprechen den niederen Homologen der Hexinsäure. Ihre Formeln sind $3\,C_5H_6O_2 + H_2O$ und $3\,C_4H_4O_2 + H_2O$. Der Schmelzpunkt der Pentinsäure (im nicht ganz reinen Zustande) wurde bei 150° gefunden, der der Tetrinsäure lag zwischen 184 und 186°. Wenn man auf den Acetyläthyl- u. Acetylmethylessigester nicht ein, sondern zwei Moleküle Brom einwirken lässt, so erhält man nach Einwirkung von alkoholischem Kali zwei Säuren, welche der Hexensäure analog sind und welche Vf. *Penten-* (ac. penténique) und *Tetrensäure* (ac. tetrénique) nennt. Diese wurden bis jetzt nur im unreinen und für die Analyse nicht geeigneten Zustande erhalten. Jene schmilzt bei 196—198°, diese bei 202—204°. — Diese Thatsachen scheinen zu beweisen, dass man aus dem Acetylessigester zwei Reihen von Säuren erhalten kann, welche den Formeln $3\,C_n H_{2n-4}O_2 + H_2O$ und $3\,C_n H_{2n-4}O_2 + H_2O$ entsprechen. Die niederen Glieder derselben schmelzen, wie die obigen Beispiele zeigen, bei um so höherer Temperatur, je einfacher ihr Molekül ist. Vf. verfolgt das Studium dieser Verbindungen weiter. (C. r. **84**. 1032.)

E. Bandrowski, Ueber *Acetylendicarbonsäure*. Unter den Zersetzungsproducten der Dibrombernsteinsäure führt Kekulé Monobromäpfelsäure, Monobrommaleïnsäure u. Weinsäure an. Als Vf. dibrombernsteinsaure Salze mit alkoholischer Kalilösung im Verhältnisse von 1 Mol. Säure auf 4 Mol. KHO zersetzte, erhielt er neben brommaleïnsaurem Kali, welches sich zum grösseren Theile sogleich abschied, in der alkoholischen Lösung das Kalisalz einer Säure, welche in freiem Zustande lange strahlenförmig oder unregelmässig verwachsene Krystalle bildet, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, sich bei 100° langsam, bei 118° äusserst heftig zersetzt und mit 2 Mol. Wasser krystallisirt; in wasserhaltigem Zustande entspricht sie der Formel $C_4H_2O_4 + 2H_2O$ und ist isomer mit der freien Säure. Vf. nennt sie Acetylendicarbonsäure. Es wurden dargestellt das saure Kaliumsalz, C_4HKO_4, das Natriumsalz, $C_4Na_2O_4 + 3^1/_2H_2O$, und das Bleisalz, $C_4PbO_4 + H_2O$. Die Salze sind durchgängig leicht zersetzbar, namentlich beim Erwärmen mit Wasser. — Dieselbe Säure entsteht sowohl aus der Dibrombernsteinsäure als auch aus der Isodibrombernsteinsäure und dies wird wohl in Anbetracht des schon von Kekulé betonten Umstandes, dass beide Dibrombernsteinsäuren durch nascirenden Wasserstoff in eine und dieselbe Bernsteinsäure übergehen, als ein endgültiger Beweis für die Constitution der Dibrombernsteinsäuren,

nämlich $\mathrm{COOH—CHBr—CHBr.COOH}$ und $\mathrm{COOH—CBr_2—CH_2.COOH}$ angesehen werden müssen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 838.)

Al. Claus u. **D. von Wasowicz**, Ueber *Crotaconsäure, ein neues Isomeres der Itaconsäure* etc. So nennen die Vff. die zweibasische Säure, welche durch Einwirkung von Cyankalium auf Chlorcrotonsäureäther neben Tricarballylsäure entsteht und welche mit keiner der drei bis jetzt bekannten zweibasischen Säuren von der Formel $\mathrm{C_3H_4.(CO.OH)_2}$ identisch ist. Die Einwirkung des genannten Aethers auf Cyankalium konnte so geleitet werden, dass dabei nur Substitution des Chloratoms durch die Cyangruppe erfolgte. Von der so erhaltenen Cyancrotonsäure wurde das Kalisalz dargestellt, mit Salzsäure übersäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine sauer reagirende, allmälig krystallinisch werdende Masse, die sich nicht wieder in Aether löste und leicht als das Ammoniaksalz der obigen Säure erkannt wurde. Dasselbe entsteht aus der Cyancrotonsäure durch Wasseraufnahme nach der Gleichung:

$$\mathrm{C_3H_4}<^{\mathrm{CN}}_{\mathrm{CO.OH}} + 2\,\mathrm{H_2O} = \mathrm{C_3H_4}<^{\mathrm{CO.ONH_4}}_{\mathrm{CO.OH}}$$

Aus diesem Salze wurde die Säure durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether rein erhalten. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte bis jetzt nur in kleinen undeutlichen Krystallen dargestellt werden, deren Schmelzp. bei 119° liegt. Beim Erhitzen über 130° erleidet sie Zersetzung unter Entwickelung von Kohlensäure und Entstehung einer flüchtigen Säure, die ein im Wasser lösliches Silbersalz von der Zusammensetzung des crotons. Silbers liefert. Hierdurch, sowie durch die abweichenden Eigenschaften der durch Bromwasserstoffaddition erhaltenen Brombrenzweinsäure erwies sich die Säure als eine besondere isomere Modification. (Ber. Chem. Ges. **10**. 822.)

C. Böttinger, Ueber die *Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure.* (Vgl. S. 293.) Aetherische Lösungen beider Substanzen reagiren unter bedeutender Wärme- und etwas Kohlensäureentwickelung und geben ein krystallinisches Product von der Formel $\mathrm{C_9H_9NO_3}$, welches jedenfalls nach der Gleichung $\mathrm{C_3H_4O_3} + \mathrm{C_6H_5NH_2} = \mathrm{C_9H_9NO_3} + \mathrm{H_2O}$ entsteht. Der Körper reagirt in ätherischer und wässeriger Lösung stark sauer, färbt sich beim Erwärmen auf 114° röthlich und schmilzt bei 122° unter stürmischem Aufschäumen zu einer braun gefärbten Flüssigkeit. Die wässerige Lösung der Substanz entwickelt beim Kochen Kohlensäure. Beim Erkalten der mit lauwarmem Wasser bereiteten Lösung des Körpers scheidet sich zunächst eine bräunlich gefärbte Haut aus, deren Menge sich auch beim Verdunsten der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur vermehrt. Endlich schiesst ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper an, welchem indess die erwähnte Haut zum Theil fest anhaftet (s. u.). Der Körper giebt ein Barytsalz, $\mathrm{(C_9H_9NO_3)_2Ba}$, und hat vielleicht die Formel $\mathrm{CH_3—C\,(COOH) = N.C_6H_5}$. Der oben erwähnte, beim Verdunsten der wässerigen Lösung entstehende Körper konnte nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden. Er verhält sich wie eine starke Säure, wird bei 218° braun und zersetzt sich bei 235°. Die Analyse ergab ebenfalls die Formel $\mathrm{C_9H_9NO_3}$; in welcher Weise aber die Isomerie mit der erstgenannten Verbindung zu erklären ist, konnte Vf. bis jetzt nicht feststellen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 818.)

A. P. N. Franchimont, Ueber den *Gefrierpunkt des Aethyläthers.* Im Anfange dieses Jahrhunderts haben Fourcroy und Vauquelin bei —31° die Abscheidung weisser Blättchen aus Aether beobachtet u. dieselben für ein Erstarrungsproduct desselben gehalten. Später zeigten Thénard und Mitschell, dass bei reinem wasserfreien Aether diese Erscheinung nicht eintritt. Vf. hat diese Versuche wiederholt und letzteres bestätigt gefunden; selbst bei —80° blieb der Aether noch vollkommen dünnflüssig, wonach die in den Lehrbüchern zu findende Angabe, nach welcher der Erstarrungspunkt des Aethers bei —31° liegt, zu berichtigen ist. (Ber. Chem. Ges. **10**. 830.)

Ad. Claus und **Neuhöffer**, Zur Kenntniss des *Sulphhydantoins.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 824.)

Osc. Jacobsen, Ueber die *Entstehung der Benzolkohlenwasserstoffe bei der trocknen Destillation.* Vf. zeigt durch Formeln, dass durch Condensation aus Acetylen und Allylen alle in den Theerölen enthaltenen Benzolkohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Metaxylol, Paraxylol, Orthoxylol, Mesitylen u. Pseudocumol entstehen können. (Ber. Chem. Ges. **10**. 853.)

F. Krafft, Ueber *Oxychloration des Benzols*: Darstellung und Eigenschaften der *Trichlorphenomalsäure.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 797.)

F. Wreden, Bemerkungen in Bezug auf die Arbeit von Reymann S. 99. (Ber. Chem. Ges. **10**. 806.)

L. Claisen, Untersuchungen über *organische Säurecyanide.* 2. Mitth. (vgl. S. 310.): Ueber Eigenschaften und Verhalten der *aus Benzoylcyanid entstehenden Säure* $\mathrm{C_6H_5O_2}$. Nachdem Vf. über diese Säure, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzoylcyanid entsteht, berichtet hatte (S. 310), machten Hübner und Buchka über eine ebenfalls aus Benzoylcyanid entstehende Säure von der gleichen Zusammensetzung, *die Phenoxylsäure*, Mittheilung (S. 324). Vf. thut dar, dass seine Säure von der letztgenannten verschieden ist. Er beschreibt die Darstellung derselben und das Verfahren, welches zur Erlangung eines

reinen Productes führt. Die Säure schmilzt bei 65—66°, ist farblos, wird aber im Lichte hellgelb und ist in Wasser ungemein löslich. Die Analysen des Aethyläthers, des Kali- und Silbersalzes führen übereinstimmend zu der Formel $C_9O_4O_3$. Der Aethyläther ist ein gelbgrünes, angenehm riechendes, in Wasser unlösliches, bei 250—255° siedendes Liquidum, verseift sich mit alkohol. Kali momentan unter Abscheidung des in kaltem Alkohol fast unlöslichen Kalisalzes, $C_8H_5O_3.K$, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in feinen, flachen, meist concentrisch gruppirten Prismen gewonnen wurde. Das Silbersalz bildet einen weissen, dichten, anscheinend krystallinischen Niederschlag, der aus heiss gesättigter Lösung in kleinen, 4- und 6seitigen Täfelchen krystallisirt. Es wurde ferner das Bariumsalz untersucht, welches in kaltem Wasser schwer löslich, aus einer heiss gesättigten Lösung in sternförmig oder halbkugelig vereinigten Prismen krystallisirt. Die aus dem Kalium- und Silbersalz durch Salzsäure abgeschiedene freie Säure zeigte, nachdem sie im Exsiccator krystallinisch erstarrt war, übereinstimmend den Schmelzp. 65—66°. Diese Thatsachen lassen über den einheitlichen Charakter dieser Säure keinen Zweifel übrig und beweisen ihre völlige Verschiedenheit von der Phenoxylsäure. Durch Natriumamalgam wird sie in Mandelsäure übergeführt und giebt mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor α-Toluylsäure. Hiernach charakterisirt sich die Säure als eine wahre Ketonsäure und ihre Constitution kann keine andere sein als die, welche auch Hübner und Buchka für ihre Phenoxylsäure, $C_6H_5.CO.COOH$, in Anspruch nehmen. Vf. giebt ihr deshalb den Namen *Phenylglyoxylsäure* im Anschlusse an die zur Zeit üblichen Benennungen Phenylessigsäure und Phenylglykolsäure. (Ber. Chem. Ges. **10**. 844.)

Osc. Jacobson, Ueber *abnorme Löslichkeitsverhältnisse des xylidinsauren Zinkes*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 859.)

Fr. Goppelsröder, Ueber die *Reduction des Anilinschwarz und Umwandlung desselben in eine rosafluorescirende Substanz*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 386; C.-Bl. 1877. 296.)

E. Nölting und **J. Boas Boasson**, Ueber *Monomethylanilin*. Vgl. Hofmann S. 355. Die Vff. haben ebenfalls das Vorkommen grosser Mengen von Monomethylanilin in dem Reactionsproducte sowohl von Methylalkohol und salzsaurem Anilin als auch von Jodmethyl und Anilin dargethan. Sie haben sich zur Trennung des Amins von noch unverändertem Anilin und Dimethylanilin mit Vortheil der salpetrigen Säure resp. des salpetrigsauren Natrons bedient, das sie auf eine nicht zu concentrirte saure und gut abgekühlte Lösung der Base einwirken liessen. Anilin wird dadurch in Diazobenzolchlorid, Dimethylanilin in salzsaures Nitrosodimethylanilin übergeführt, welche beide in Lösung bleiben, während das sich gleichzeitig bildende Methylphenylnitrosamin als gelbes Oel abgeschieden wird und der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann. Durch Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure) erhält man aus dem Nitrosamin leicht und mit quantitativer Ausbeute das Monomethylanilin. Die Reaction der salpetrigen Säure ist so empfindlich, dass sie zur *Nachweisung kleiner Mengen von Monomethylanilin* in technischem Dimethylanilin dienen kann. (Ber. Chem. Ges. **10**. 795.)

R. Nietzki, Ueber *Paradiamidotoluol* und das daraus entstehende *Toluchinon*. Vf. hat das in seiner letzten Mittheilung (S. 373) beschriebene Orthoamidoazobenzol durch Zinn und Salzsäure in das entsprechende Toluylendiamin, $C_7H_6(NH_2)_2$, (Siedep. 280°) umgewandelt. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwierig in kaltem, leichter in heissem Benzol und giebt mit Säuren gut krystallisirbare Salze, welche gegen oxydirende Agentien ein sehr charakteristisches Verhalten zeigen. Fügt man zu ihrer Lösung etwas Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Braunstein etc., so tritt momentan eine prachtvoll grüne Farbenreaction ein, die bei einem Ueberschusse des Oxydationsmittels bald in ein schmutziges Roth übergeht. Platinchlorid wirkt in ähnlicher Weise, und es gelang daher nicht, ein Platindoppelsalz darzustellen. Es waren bis dahin drei Toluylendiamine bekannt. Das eine wurde von A. W. Hofmann in den hochsiedenden Anilinölen gefunden, die beiden anderen stellten Beilstein und Kuhlberg aus den betreffenden Nitrotoluidinen dar. Von den letztgenannten Autoren wird das erstere als Meta-Para-, die beiden anderen als Para-Ortho- und Meta-Ortho-Toluylendiamin bezeichnet. Die vorliegende Base giebt mit Oxydationsmitteln leicht das bisher noch nicht bekannte Toluchinon. Die Amidogruppen stehen hier also zu einander in der Parastellung u. der Körper ist das wahre Homologe von Hofmann's β-Phenylendiamin und dem entsprechend *Paradiamidotoluol* zu nennen. Das durch Braunstein, Kaliumdichromat oder einem Ferrisalze daraus erzeugte *Toluchinon*, $C_7H_6O_2$, zeigt mit dem gewöhnlichen Chinon viel Aehnlichkeit. Es bildet goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen von demselben charakteristischen Geruche, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Die Lösung wird durch Alkalien intensiv braunroth gefärbt; Schmelzp. 67° (unc.). Durch Behandlung mit reducirenden Agentien wird es in das *Hydrotoluchinon*, $C_7H_8O_2$, übergeführt, welches bei 124° (unc.) schmilzt, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol löst. Durch oxydirende Agentien wird es leicht in Chinon zurückverwandelt. Auch hier tritt ein dem Chinhydron analoges Zwischenproduct auf. (Ber. Chem. Ges. **10**. 832.)

H. Köhler und **A. Michaelis**, Ueber *Phenylphosphin und Phosphobenzol (Diphosphenyl).* (Ber. Chem. Ges. **10.** 807.)

H. Köhler und **A. Michaelis**, Ueber *Isophosphenylsulphid.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 815.)

H. Köhler und **A. Michaelis**, Ueber *Phosphenyläther.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 816.)

P. Dehérain und **J. Vesque**, Untersuchungen über die *Absorption und Emission von Gasen durch die Wurzeln.* Die Vff. ziehen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse. Die Gegenwart von Sauerstoff in der Atmosphäre des Bodens, in welchem die Pflanzen wurzeln, ist für letztere nöthig. Die Wurzel sondert, so lange sie mit dem Stamme in Verbindung ist, eine geringere Menge Kohlensäure ab, als der Sauerstoff beträgt, den sie absorbirt. Die Kohlensäure des Bodens scheint nicht bis zu den Blätter zu gelangen, um hier zersetzt zu werden und so der Pflanze den zum Aufbau neuer Bestandtheile nöthigen Kohlenstoff zu liefern. (C. r. **84.** 959.)

Lüdecke, *Krystallform des Brucins.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 838.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

N. Géleznow, Untersuchung über die *Menge und die Vertheilung des Wassers im Stamme der Holzpflanzen.* (Bul. de l'Ac. de St.-Pétersb. **22.** 321.)

v. Gorup-Besanez, *Glutaminsäure aus dem Safte der Wickenkeimlinge.* Wie früher (1874. 360.) Leucin und Asparaginsäure in diesem Safte nachgewiesen wurden, so hat Vf. jetzt auch Glutaminsäure als Spaltungsproduct der Eiweisskörper darin aufgefunden. Das vierte Spaltungsproduct, Tyrosin, nachzuweisen ist bis jetzt nicht gelungen, doch erhielt Vf. stets mit dem daraus abgeschiedenen Rohleucin die für Tyrosin so charakteristische Reaction von L. Meyer mit Quecksilbernitrat und salpetriger Säure. Er zweifelt deshalb nicht, dass man bei Verarbeitung grosser Mengen von Wickenkeimen Tyrosin auffinden wird. (Ber. Chem. Ges. **10.** 780.)

E. Fremy, Untersuchungen über das *Chlorophyll.* Vf. hat schon vor längerer Zeit Versuche mitgetheilt, aus denen er schloss, dass das Chlorophyll aus zwei Substanzen besteht, welche er Phylloxanthin und Phyllocyansäure nannte. In einer folgenden Arbeit glaubt er annehmen zu dürfen, dass beide Substanzen miteinander chemisch verbunden seien. Neuere Versuche aber führen ihn zu der Ansicht, dass der grüne Farbstoff der Blätter nur ein Gemenge von Phylloxanthin und Kaliumphyllocyanat ist. (C. r. **84.** 983.)

A. Trecul, Umwandlung der Farbe des *Chlorophylls*; Uebergang derselben in Blau, Roth oder Orange. (C. r. **84.** 989.)

A. Müntz, Ueber die *Fixation des Tannins auf vegetabilischer Faser.* Gewisse thierische Gewebe, besonders die Haut, vermögen das wässerige Tannin zu absorbiren und damit wahre Verbindungen zu bilden. Auf diese Weise wird die Haut der Säugethiere in Leder verwandelt. Stickstoffhaltige vegetabilische Gewebe besitzen ebenfalls diese Eigenschaft. Das Gewebe der Pilze, welches durch seinen Reichthum an Stickstoff den thierischen Substanzen nahe steht, ist besonders fähig Tannin zu fixiren und ebenfalls eine Art Leder zu bilden. Folgende Versuche zeigen, dass die Absorption des Tannins durch vegetabilische Fasern ebenso glatt von Statten geht als die durch animalische Stoffe.

1. Ein *Mycelium von Penicillium glaucum* wurde in eine Lösung reinen Tannins getaucht und durch Zusatz von Chloroform alle Lebenserscheinungen unterdrückt. Der Versuch wurde deshalb angestellt, um zu erfahren, ob in dem Mucedin ein lösliches Ferment enthalten sei, welches die Gerbsäure zu spalten vermag. Nach 14 Tagen war keine Spur von Tannin mehr in der Lösung enthalten und man hätte an das Vorhandensein eines Fermentes glauben müssen, wenn hiergegen nicht die Abwesenheit von Gallussäure gesprochen hätte. Das Tannin war also durch die vegetabilische Substanz fixirt worden.

2. In eine geräumige Schüssel brachte man eine Zuckerlösung, welche die zur Entwickelung niederer Organismen nöthigen stickstoffhaltigen und mineralischen Substanzen enthielt und säete an der Oberfläche dieser Lösung Sporen von Penicillium aus. Nach einigen Tagen hatte sich in Form einer dicken Haut eine Vegetation gebildet, welche an der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm und nur aus dem Mycelium des ausgesäeten Pilzes bestand. Ohne die Fructification abzuwarten, wurde diese Haut in zwei annähernd gleiche Theile getheilt und diese gewogen. Den einen Theil zerrieb man, wusch ihn mit kaltem Wasser aus, filtrirte und trocknete den Rückstand bei 100°, wodurch sich ein Gehalt des frischen Myceliums an unlöslicher Substanz gleich 10,54 ergab. Da der zweite Theil des Myceliums 20 Grm. wog, so musste er 2,11 Grm. unlöslicher Substanz enthalten. Dieser wurde in einen Ballon gebracht, welcher eine Lösung von 3 Grm. Tannin in 150 C.-C. Wasser enthielt. Man setzte etwas Chloroform zu und verschloss den Ballon. Nach 18 Tagen wusch man die Membran, welche eine lederartige Farbe und auch eine grössere Festigkeit angenommen hatte, mit Wasser aus und trocknete bei 110°, wodurch sich ein Gehalt an unlöslicher Substanz von 3,38 Grm. ergab. Zieht man hiervon die schon vor der Behandlung mit Tannin vorhandenen 2,11 Grm. ab, so ergiebt sich eine Zunahme von 1,27 Grm., welche nur durch Fixation von Tannin bewirkt worden ist. Das unlösliche Gewebe von Mycelium hatte daher

60,2 p. c. von seinem Gewichte an Tannin fixirt, eine Menge, welche der durch animalische Gewebe fixirbaren Quantität nicht fern steht.

3. Wenn dagegen der Pilz in der Tanninlösung lebt und sich entwickelt, so wird er nicht gegerbt. Das lebende Gewebe spaltet das Tannin in Gallussäure und Glykose, das todte fixirt es in Form einer unlöslichen Verbindung. Dies ergiebt sich aus folgendem Versuche. In Tanninlösungen wurden unter gleichen Bedingungen Sporen von Penicillium ausgesäet. (Hierbei folgte man den von van Tieghem in seiner Abhandlung über die Gallussäuregährung gemachten Angaben.) Wenn das Mycelium gut entwickelt und die Gallusgährung zu Ende war, untersuchte man einen Theil der Gefässe; ein anderer Theil wurde mit weiteren Mengen Tannin versetzt, welches fortfuhr sich umzuwandeln; ein dritter Theil erhielt Tannin und Chloroform. In dem letzteren Falle absorbirte das Mycelium in wenigen Tagen 30 p. c. seines Gewichtes an Tannin, während in den beiden übrigen Versuchen das Tannin gespaltet und nicht fixirt wurde.

4. Höhere Pilze, z. B. Agaricus, Boletus etc., wurden in eine Tanninlösung gebracht und Chloroform zugesetzt. Auch diese fixirten Gerbstoff und nahmen eine lederartige Farbe und grössere Consistenz an. Die Absorption wurde durch folgenden Versuch festgestellt. 25 Grm. Agaricus campestris, welche 0,93 Grm. unlösliche Trockensubstanz enthielten, wurden nebst etwas Chloroform in eine Tanninlösung gebracht. Sie gerbten sich rasch und nach Ablauf von 3 Monaten hatten sie 0,80 Grm. Tannin, also 86 p. c. aufgenommen.

Das Gewebe der Pilze verhält sich nicht allein in der hier beschriebenen Weise, sondern alle vegetabilischen Gewebe können Tannin fixiren und zwar in um so grösserer Menge, je reicher sie an Stickstoff sind. (C. r. **84.** 955.)

Al. Müller, Ueber *Nitrification als Fermentwirkung.* Vf. erblickt in den Resultaten der Versuche von Schlösing und Müntz (S. 247) eine Bestätigung der Ansichten, welche er auf Grund zahlreicher Beobachtungen 1872 und 1873 in mehreren Veröffentlichungen ausgesprochen hat, z. B. in den officiellen Berichten über Reinigung und Entwässerung Berlins Heft 12 S. 605 und 616; ferner in den Landw. Vers.-Stationen **16.** 33: Die Städtereinigungs- und Wasserbeschaffungsfrage für Berlin. (Ber. Chem. Ges. **10.** 789.)

E. Salkowski, Ueber die *Entstehung des Phenols im Thierkörper.* Mit Rücksicht auf seine frühere Notiz über das Vorkommen von Phenol im Harne nach Einspritzungen von Indol (S. 39) und die später von Baumann gemachten Angaben, wonach das beobachtete Auftreten von Phenol im Harne nach Einspritzung von durch Pankreasverdauung nach Nencki dargestelltem Indol auf den Gehalt desselben an Phenol zurückzuführen ist, sieht sich Vf. veranlasst über die Resultate, die er erlangt hat, kurz zu berichten. Zahlreiche Darmunterbindungen, die er an Hunden, zum grossen Theile in Gemeinschaft mit **F. Schmidt,** ausgeführt hat, ergaben, dass der vorher phenolfreie Harn darnach regelmässig neben Indican auch Phenol in wechselnder Menge enthielt, welches an Schwefelsäure gebunden war. Die Menge der gepaarten Schwefelsäure stieg bis über die Hälfte der präformirten; im Maximum war das Verhältniss der präformirten = 1:1,37. Diese hohe Steigerung lässt vermuthen, dass ausser Phenol und Indican noch andere Körper in grosser Menge auftreten. Hiernach gewinnt die Anschauung, dass die physiologischen Bedingungen für die Entstehung von Phenol und Indol im Wesentlichen zusammenfallen, an Wahrscheinlichkeit. Der definitive Beweis ist jetzt von Baumann durch die Beobachtung der Phenolbildung bei der Pankreasverdauung (resp. Fäulniss) gegeben. Ob die Pankreasverdauung und die Stagnation des Darminhaltes die alleinigen Bedingungen für das reichliche Auftreten von Phenol im Harne darstellen, erscheint indessen nach pathologischen Beobachtungen zweifelhaft. (Ber. Chem. Ges. **10.** 842.)

v. Mering, Zur *Glykogenbildung in der Leber.* Vf. fand die früheren Angaben über die Glykogenbildung nach Fütterung mit verschiedenen Kohlehydraten bestätigt; als neues Kohlehydrat kommt hierzu das Lichenin (aus dem sog. isländischen Moos). Nach Fütterung mit 15 resp. 16 Grm. Lichenin fanden sich 0,56 resp. 0,63 Grm. Glykogen in der Leber. Die Fütterung mit Inosit verursachte keinen Glykogengehalt in Uebereinstimmung mit Külz. Im Harne war Inosit nachweisbar. Vom Glykosiden hat Vf. das Arbutin untersucht; nach Fütterung mit 16 Grm. desselben fanden sich 0,68 Grm. Glykogen; der Harn enthält reichlich gepaarte Schwefelsäuren, und gab nach dem Erhitzen mit Salzsäure die Spaltproducte des Arbutin, nämlich Hydrochinon und Methylhydrochinon. Das Arbutin geht somit in den Harn über. Von den Alkoholen sind hinsichtlich ihres Einflusses auf die Glykogenbildung schon früher untersucht das Glycerin und der Mannit. Versuche des Verfassers mit Erythrit und Quercit zeigten den mangelnden Einfluss auf die Glykogenbildung. Beide Alkohole traten im Harne auf. Nach Leimfütterung betrug die Glykogenmenge bei Kaninchen 0,32—0,47—0,51 Grm., einmal nur Spuren, bei einem Hunde (nach 18tägigem Hungern 4 Tage hinter einander je 125 Grm. Gelatine) 4,45 Grm. — Eine Reihe von Versuchen stellte Vf. an Hunden an über den Einfluss von Eiweisskörpern auf die Glykogemenge. Die Hunde mussten vorher 14—18 Tage hungern. Ausschliessliche Fütterung mit magerem Muskelfleisch ergab 8,3—10,2—17,1 Grm., mit Eieralbumin (3 Tage lang) 4,96 Grm. (Controlthier 0,48 Grm.); mit Fibrin (4 Tage je 4—500 Grm.) 16,3 Grm.

Endlich fand sich auch Glykogen bei einem Kaninchen nach Einspritzung von Pepton (0,56 Grm.). Das Glykogen stimmte in seinen Eigenschaften mit dem nach Kohlehydratfütterung erhaltenen überein. Fettfütterung war ohne merklichen Einfluss auf Glykogenbildung. — Bei 2 Diabetikern, die plötzlich gestorben, enthielt die Leber sowohl Glykogen als Zucker. Bei 2 anderen, die phthisisch zu Grunde gingen und im Harne 18—20 Stunden vor dem Tode keinen Zucker mehr zeigten, fehlte sowohl Glykogen als Zucker. (Pflüger's Arch. **14.** 274; Med. C.-Bl. **15.** 359.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

L. Smith, Ueber *zwei neue Niobate.* Dieselben wurden in Nord-Carolina zusammen mit Euxenit und Samarskit gefunden. Das eine nennt Vf. *Hatchettolit* (zu Ehren Hatchett's, welcher 1801 die Niobsäure entdeckte) und das andere *Rogersit* (zu Ehren Rogers', des bekannten amerik. Geologen). Der Hatchettolit krystallisirt in regulären Oktaedern mit Würfel- und Trapezoederflächen. Härte 5; spec. Gew. 4,851—4,785; Farbe gelblichbraun mit grauer Opalescenz; Harzglanz; Bruch muschelig. Die Zusammensetzung ergab sich als Mittel dreier Analysen, wie folgt:

Niobsäure	67,04	Eisenoxydul	2,24
Wolfram- u. Zinksäure	0,87	Kali	0,85
Uranoxyd	15,61	Glühverlust	4,87
Kalk	7,31	Blei	Spuren
Yttererde u. Ceroxyd	1,19		99,98

Der Hauptunterschied des Hatchettolits von dem Pyrochlor besteht in dem hohen Urangehalte des ersteren. Allerdings hat man auch in dem letzteren kleine Mengen gefunden, doch Wöhler giebt bei seiner Analyse des Pyrochlors, welche sich wohl auf ein sehr reines Exemplar von Miask bezieht, kein Uran an. — Der Rogersit bildet weisse, warzige, mehr oder weniger an dem Samarskit und Euxenit haftende Krusten. Bis jetzt wurden nur ganz kleine Mengen davon gefunden. Eine Untersuchung, welche mit einigen sehr sorgfältig von Gangart befreiten Stücken vorgenommen wurde, gab die Härte 3,5 und das spec. Gew. 3,313. Die Analysen ergaben 18,10—20,21 Niobsäure, 60,12 Yttererde etc., 17,41—16,34 Wasser. Bei der zweiten Analyse konnte die Erde nicht bestimmt werden. Der Rogersit ist das erste Niobat, welches eine so bedeutende Wassermenge enthält. Das Mineral rührt offenbar von einer Zersetzung des Samarskits oder Euxenits oder beider her. (C. r. **84.** 1036.)

H. Hager, *Empirisches Prüfungsverfahren zur Erkennung eines guten Trinkwassers* und die *Prüfung mit Gallusgerbsäure.* Dieses Verfahren besteht: 1. in der Prüfung auf Klarheit, Farb-, Geruch- und Geschmacklosigkeit. 2. Man lässt in einem niedrigen blanken kupfernen Kasserol ca. 1 Liter des Wassers 5 Minuten kochen und nimmt es vom Feuer. Trübt es sich nun im Verlaufe einer Viertelstunde in der Ruhe so, dass der Glanz des Bodens des Kasserols durch die Wasserschicht nicht mehr zu erkennen ist, so enthält das Wasser zuviel Kalkerde und ist kein gutes Trinkwasser. 3. Ein Trinkglas wird mit dem Wasser gefüllt und diesem ein Esslöffel einer klaren (filtrirten) Lösung von 1 Theil Tannin in 4 Thln. dest. Wasser und 1 Thl. Weingeist zugesetzt. Erfolgt in Zeit von fünf Stunden keine Trübung, so ist das Wasser ein gutes Trinkwasser. Dasselbe ist gesundheitsschädlich, wenn es sich innerhalb der ersten Stunde trübt. Erfolgt die Trübung in der zweiten Stunde, so ist das Wasser als Trinkwasser gerade nicht zu empfehlen. Färbt sich das Wasser in der dritten Stunde etwa braun, so ist es ein Trinkwasser von mittelmässiger Beschaffenheit und ammonhaltig. Hierzu wäre noch zu bemerken, dass ein Ammon und Nitrit enthaltendes Wasser keineswegs als absolut schlechtes Trinkwasser zu erachten ist, dass 80 p. c. der Brunnen in bewohnten Orten Ammon und Nitrit enthaltendes Wasser liefern und die dieses Wasser Geniessenden sich dabei recht wohl zu befinden pflegen, dagegen machen alle mineralischen, organischen und organisirten Körper in einem Brunnenwasser, welche durch Gerbsäure gefällt werden, dieses Wasser auch als Trinkwasser unbrauchbar. (Pharm. Centralh. **18.** 106.)

Yvon, Ueber die *Bestimmung des Harnstoffes im Blute.* Vf. benutzt hierzu höchstens 30 Grm. gesundes und in pathologischen Fällen, in denen der Harnstoff in reichlicheren Mengen im Blute vorkommt, nur 15—20 Grm. Blut. Das Blut wird direct in kleinen luftdicht zu verschliessenden Ballons aufgefangen, welche einen Inhalt von 45 Grm. haben und nicht schwerer als 100 Grm. sind. Sie werden tarirt und nach dem Einbringen des Blutes sogleich verschlossen. Letzteres ist nöthig, da sonst der durch Verdampfung eintretende Verlust leicht Fehler veranlassen kann. Nachdem die Menge des Blutes genau festgestellt worden ist, bringt man es in einen Glasmörser und vermischt es mit ca. dem 4fachen Volum 90procentigen Alkohols; darauf wird filtrirt. Die alkoholische Flüssigkeit muss schwach dunkelgrün gefärbt sein und darf kein Blut enthalten, wenn die Menge des hinzugesetzten Alkohols genügend war. Den Kolben wäscht man mit einer neuen Menge Alkohol aus, welche man ebenfalls auf das Filter bringt. Man bewahrt diese erste Portion Alkohol, welche den grösseren Theil des Harnstoffes enthält, für sich auf. Das Filter und sein Inhalt wird dann in den Mörser zurückgebracht und mit 50 Grm. feinen, mit Alkohol und Wasser

gewaschenen und dann ausgeglühten Sandes stark zerrieben, wodurch die Vertheilung des geronnenen Blutes vollständig erfolgt. Man schlägt dieses Gemenge am besten in feine Leinwand, befeuchtet dieselbe stark mit Alkohol und quetscht stark aus. Dies wiederholt man, bis der Alkohol farblos abfliesst und beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Der so erhaltene Alkohol wird filtrirt und im Wasserbade eingedampft. Während dessen filtrirt man den Alkohol, welcher bei der directen Behandlung des Blutes erhalten worden war, bringt ihn aber nicht früher in die Schale auf dem Wasserbade, als bis aus ihr der Alkohol vollständig verdampft ist. Nach Beendigung der Verdampfung nimmt man den Rückstand mit wenig Wasser auf, filtrirt und erhält im Filtrat eine wässerige zur quantitativen Bestimmung hinreichend reine Lösung des Harnstoffes, den man in bekannter Weise durch unterbromigs. Natron bestimmt. (Journ. Pharm. Chim. [4] **25.** 393.)

7. Analytische Chemie.

J. W. Thomas, Ueber *Gasanalyse.* Gewisse Unregelmässigkeiten bei einer Analyse veranlassten den Vf., das Verhalten der Pyrogallussäure als Absorptionsmittel für freien Sauerstoff zu studiren. Er fand, dass Pyrogallussäure die Kohlensäure aus den alkalischen Carbonaten nicht austreibt; überdies wird Sauerstoff vollständig, obgleich langsam durch eine Lösung von Pyrogallussäure in kohlens. Kalium absorbirt, vorausgesetzt, dass erstere nicht im Ueberschusse vorhanden ist. Schnell und vollständig wird Sauerstoff auch durch kaustisches Kali und Pyrogallussäure bei Gegenwart von kohlens. Kalium absorbirt, wenn das Kali im Ueberschuss vorhanden ist. Hierauf untersuchte Vf. die Bildung von Kohlenoxyd während des Processes der Absorption und fand, dass der hierdurch veranlasste Fehler auf weniger als 0,5 p. c. reducirt werden kann, wenn man wenigstens doppelt soviel Kali als Pyrogallussäure anwendet und stark schüttelt, um die Reaction zu beschleunigen. Stickoxyd wird durch eine Lösung von Pyrogallussäure und Kali absorbirt, doch wegen der Bildung von etwas Stickoxydul nicht vollständig; auch durch Kaliumcarbonat und Pyrogallussäure wird Stickoxyd absorbirt. Freies Stickoxyd und Sauerstoff können nun allerdings in einem Gasgemische nicht vorhanden sein; aber wenn nur Stickoxyd in geringer Menge, z. B. 3 p. c., vorhanden ist, so ist es schwer zu entscheiden, ob man Sauerstoff oder Stickoxyd hat, da beide durch Pyrogallussäure und Kali absorbirt werden. Vf. schlägt daher vor, nach der Absorption der Kohlensäure durch Kali ein bekanntes Gewicht von Sauerstoff hinzuzufügen. Findet hierdurch eine Volumverminderung Statt, so ist Stickoxyd zugegen. Schliesslich empfiehlt er die Handhabung folgender Vorsichtsmaassregeln. Ueberschüssiges Kali muss immer vorhanden sein und die Absorption durch Schütteln beschleunigt werden; die alkalische Lösung des Pyrogallates muss in geringem Ueberschusse angewandt werden, damit die Absorption möglichst schnell erfolge und die Bildung von Kohlenoxyd verhütet werde. Die Absorption kann in 5—10 Minuten vollendet sein. Die beste Flüssigkeit ist eine gesättigte Lösung von Kali in 1 Theil Pyrogallussäure auf 5 Theile Wasser. (Chem. N. **35.** 191.)

Russell und **W. Lapraik,** Untersuchungen über die *Zersetzung des Stickoxydes durch Pyrogallussäure.* Das Stickoxyd war durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine gemischte Lösung von Kaliumnitrat und schwefels. Eisenoxydul dargestellt worden. Seine Reinheit wurde durch vollständige Absorption durch Eisenvitriol festgestellt. Verschiedene Gasvolumen wurden der Einwirkung von Kaliumpyrogallat ausgesetzt. Es ergab sich, dass 58—59 p. c. des Gases absorbirt wurden. Hierauf untersuchten die Vff. die Einwirkung einer Lösung von Pyrogallussäure in Kali, welche vollständig mit Sauerstoff gesättigt war. In diesem Falle wurden 76 p. c. Stickoxyd absorbirt. Durch Einwirkung von Kali allein betrug die Absorption 75—77 p. c., ging aber langsam von Statten. Sie verlief bei gewöhnlichem Drucke oder auch in geschlossenen Röhren in der Kälte ganz ebenso wie in der Wärme. Das rückständige Gas bestand aus 90 p. c. Stickoxydul, 2 p. c. Stickoxyd und 8 p. c. Stickstoff. Als Stickoxyd im Wasser allein in geschlossenen Röhren 14 Tage lang erhitzt und darauf 4 Monate lang sich selbst überlassen war, war dieselbe Zersetzung eingetreten, doch weniger vollständig; auch war weniger freier Stickstoff abgeschieden worden. Pyrogallussäure allein wirkt weder auf Stickoxyd noch Stickoxydul, und alkalisches Pyrogallat wirkt nicht auf Stickoxydul. Die Vff. schliessen, dass die wahrscheinliche Wirkung des alkalischen Pyrogallates darin besteht, das Stickoxyd in sein halbes Volum Stickoxydul umzusetzen, dass aber gleichzeitig noch eine andere Reaction Statt findet: entweder durch das überschüssige Kali oder durch gewisse Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Sauerstoff auf Pyrogallat entstehen. Bei der Analyse der Gase, welche man durch Glühen von Wasserrückständen erhält, beobachtet man fast immer eine Volumverminderung nach Einführung von Kaliumpyrogallat, welche nicht durch die Gegenwart von Sauerstoff veranlasst ist.

Thomas bemerkt hierzu, dass er bei Anwendung von Kali, welches absolut frei von Carbonat war, genau die theoretische Menge von 50 p. c. Stickoxydul erhalten hat; wurde

dagegen eine alte Lösung von alkalischem Pyrogallat angewendet, so wurde eine grössere Menge Gas absorbirt. (Chem. N. **35**. 191.)

C. Neubauer, *Quantitative Bestimmung der Dextrose* neben der Lävulose auf indirectem Wege (Ber. Chem. Ges. **10**. 827.)

8. Technische Chemie.

Fr. Bode, Ueber *Schwefelsäurefabrication* nach A. de Hemptinne. (Polyt. Journ. **224**. 298.)

Baye's *Waschapparat für Phosphate.* (Pol. J. **224**. 297.)

P. Lipken, Ueber den *Kupferbergbau in Chile.* (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **36**. 129. 141.)

Ad. Patera, *Vergleichung der Phosphorgehalte verschiedener Brennstoffe*, in Bezug auf die Eisenindustrie. Vortrag gehalten in der Fachvers. der Berg- und Hüttenmänner im österr. Ing.- und Archit.-V. am 26. April 1877. (Oest. Ztschr. **25**. 191.)

A. Truelle, Ueber die *Bestimmung des Zuckers und der Säure in 37 verschiedenen Aepfelsorten*, welche zur Darstellung von Aepfelwein dienen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 398.)

F. Capitaine, Continuirlicher *Schmelzofen für chemische und metallurgische Zwecke.* (Pol. J. **224**. 295.)

Th. Pusch, Die *Nebenproducte und Abfälle der Kali-Industrie* in Stassfurt u. Leopoldshall und der Einfluss der letzteren auf den Boden. (Arch. Pharm. [3] **10**. 302.)

F. Rhem und **F. Lamy**, *Naphtylamin-Grau, -Mode und -Braun auf Baumwolle.* (Pol. J. **224**. 325.)

L. Alph. Poitevin, *Photographisches Druckverfahren ohne Silbersalze.* (Ann. Chim. Phys. [5] **10**. 525.)

Bénard, Ueber den *Wassergehalt der in der Industrie gebräuchlichen pflanzlichen und thierischen Faserstoffe.* 1 Kilogrm. des betr. Faserstoffes wurde in feuchtem Zustande in zwei Hälften getheilt. Die eine Hälfte wurde in den Conditionirungsapparaten bei 110° vollständig getrocknet und dann in ein Local gebracht, welches eine constante Temperatur von 15—18° hatte und am Saussure'schen Hygrometer 75—80° zeigte. Die Proben wurden von 5 zu 5 Tagen gewogen, wodurch eine Anfangs rasche, allmälig langsamer werdende Zunahme des Wassergehaltes constatirt wurde. Die andere nicht getrocknete Hälfte wurde in demselben Locale aufgehängt und nahm hier continuirlich an Gewicht ab. Zuletzt hatten beide genau das gleiche Gewicht erlangt. Bei der Wägung fand man nun für Wolle 14,53, Seide 9,91, Baumwolle 7,24, Flachs fein 8,27, Flachs grau 10,45, Flachs mit Werg gemischt 10,97, Jute 12,29, Hanf 11,93 p. c. (J. Pharm. Chim. [4] **25**. 396.)

Ducla, *Industrielle Darstellung reiner Aluminiumsalze.* Das gewöhnliche Aluminiumsulphat enthält immer Eisensulphat, welches seine Anwendung in der Färberei beeinträchtigt; ausserdem enthält es auch immer überschüssige Säure, welche in viellen Fällen nachtheilig wirkt. Vf. schlägt in den Fällen, wo weder reine Thonerde noch Bauxit vorkommt, sondern wo man als Rohmaterial gewöhnlichen Thon verwendet, folgendes Verfahren vor. Das gewöhnliche Aluminiumsulphat wird gelöst und die Lösung mit einem Gemenge aus Kalkmilch und kohlens. Kalk gefällt. Die Zersetzung tritt augenblicklich und bei gewöhnlicher Temperatur ein und erstreckt sich sowohl auf das Aluminium- als auch auf das Eisensalz. Es entsteht unter Kohlensäureentwickelung schwefelsaurer Kalk, Aluminiumnitrat und Eisenhydrat. Um das Aluminiumhydrat von den übrigen Substanzen zu trennen, setzt man eine Lösung von kaustischem Natron hinzu, welche lösliches Natriumaluminat bildet. Dieses wird durch Decantation getrennt. Man leitet einen Strom von Kohlensäure ein, welche kohlens. Natrium bildet und Thonerde niederschlägt. Durch Decantation wird ersteres getrennt und die Lösung mit Kalkmilch versetzt, wodurch wiederum eine Lösung von kaustischem Natron entsteht, welche von Neuem zur Trennung des Aluminiumhydrates von dem Eisenhydrat und nem Kalksulphat benutzt wird. Man erhält also auf diese Weise reines Thonerdehydrat ohne Aufwand von Natron, weil dasselbe immer wieder regenerirt wird. Der einzige Aufwand besteht darin, dass die Schwefelsäure des Aluminiumsulphates in das Kalksulphat übergeht. Allein wenn man letzteres mit einer Lösung von kohlens. Ammoniak mischt, so erhält man Ammoniumsulphat und Calciumcarbonat. Man kann daher das Calciumsulphat für die Fabrication von Ammoniumsulphat benutzen, wo es dieselben Dienste leistet wie bei Schwefelsäure. Hiernach kann man überall ohne grosse Kosten reines Aluminiumhydrat aus dem unreinen Producte gewinnen, welches man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf gewöhnlichen Thon erhält. Dieses reine Aluminiumhydrat kann zur Fabrication von reinem eisenfreien Aluminiumsulphat und ebenso zur Darstellung von Aluminiumacetat dienen. Letzteres wird jedenfalls billiger zu stehen kommen als das reine Acetat, welches man durch Zersetzung von essigs. Blei erhält, da man in letzterem Falle den vollen Werth der Bleiglätte, welche zur Darstellung des essigs. Bleies gedient

hatte, verliert, indem dieselbe sich in schwefels. Blei umwandelt. — Auf demselben Wege kann man auch reines Natriumaluminat gewinnen. (C. r. **84**. 949.)

Ferd. Fischer, Büssing's *Trockenapparat für Bleiweiss*. (Pol. J. **224**. 293.)

Thermische Untersuchung des Anilins und einiger anderen Körper derselben Gruppe,

von

W. Louguinine.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden ausgeführt, um den Einfluss zu bestimmen, welcher durch die Isomerie, die Homologie und die Vertretung eines elektropositiven Atoms (H) durch eine elektronegative Gruppe (Cl, NO_2) auf die Wärmetönung ausgeübt wird, die bei der Verbindung der Anilinbasen mit Säuren auftritt.

Ausser Anilin waren alle Körper, auf welche sich die Untersuchung erstreckte, in Wasser sehr wenig löslich und überdies ziemlich schwache Basen. Aus diesen beiden Umständen erklärt es sich, dass die Wärmetönungen bei der Verbindung von Basen mit Chlorwasserstoff in wässeriger Lösung nur bis auf $^1/_{10}$, im günstigsten Falle bis auf $^1/_{20}$ genau gemessen werden konnten. Vf. bediente sich hierbei der Methoden, welche Berthelot in seiner Untersuchung über die festen Salze der Pikrin- und Benzoësäure (Ann. Chim. Phys. [4] **24**.) beschrieben hat.

1. *Anilin:*

Anilin gelöst (1 Aeq.=4 Lit.)+HCl (1 Aeq.=2 Lit.) entwickelt +7,442 Cal.
Derselbe Werth wurde durch Differenz bestimmt, indem man das gelöste salzsaure Anilin durch NaO (1 Aeq. = 2 Lit.) . . . . . +7,374 Cal.
und durch NH_3 (1 Aeq. = 2 Lit.) zersetzte . . . . . +7,49 „

Man sieht, dass das gelöste Anilin vollständig durch beide Basen verdrängt wird. Es wurde ferner gefunden:

Reines Anilin (nicht gelöst) + HCl verdünnt = Salz (gelöst) +7,342 Cal.

woraus sich Folgendes ergiebt:

Lösung des Anilins (93 Grm.) in Wasser		—0,100 „
Lösung von $C_{12}H_7N,HCl$ (fest)		—2,735 „
Verdünnung dieser Lösung (1 Aeq. = 4 Lit.)	+ 1 Vol. Wasser	+0,008 „
„ „ „	+ 2 „	+0,018 „
„ „ „	+ 3 „	—0,06 „

Die zersetzende Einwirkung des Wassers ergiebt sich hieraus sehr deutlich.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass das Anilin eine schwächere Base als das Ammoniak ist, indem es durch dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur seiner ganzen oder doch fast seiner ganzen Menge nach deplacirt wird. Dagegen ist bekannt, dass das Anilin in der Wärme das Ammoniak aus dessen Salzen verdrängt. Dies kann vielleicht auf folgende Weise erklärt werden.

Wenn man Anilin einer Lösung von Ammoniaksalz hinzufügt, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Säure und den beiden Basen her, so dass viel Anilin u. wenig Ammoniak frei bleibt; in der Kälte bleibt dieses Verhältniss bestehen, in der Wärme aber verflüchtigt sich das freie Ammoniak, wodurch eine neue Menge Ammoniak durch das Anilin abgeschieden wird, und so fort, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist. Diese Erwägungen stützen sich auf die Beobachtungen, welche Berth. bei seinen Untersuchungen über die Theilung einer Säure zwischen zwei Basen gemacht hat und dürften zur Klärung der obigen anscheinenden Anomalie ausreichend sein.

2. *Festes Toluidin oder Paratoluidin:*

Base gelöst (3,617 Grm. = 1 Lit. und 3,419 = 1 Lit.)

$C_{14}H_9N$ gelöst + HCl gelöst (ungefähr 1 : 20) . . .	+8,238 Cal.
Base nicht gelöst	+4,328 „
Wärme absorbirt bei der Lösung dieser Base . . .	—3,710 „
Auflösung von salzs. Paratoluidin $C_{14}H_9N,HCl$ in Wasser .	—3.530 „

Vf. hat ferner die Zersetzung des salzs. Paratoluidins gelöst (1 Aeq. = 8 Lit.), durch NaO (1 Aeq. = 8 Lit.) studirt. Bei diesem Grade der Verdünnung wird die Base weder durch allmäligen noch durch totalen Zusatz der genannten Alkalimenge gefällt. Es ist dies eine Wirkung der Uebersättigung. Die hierbei erhaltenen Zahlen entsprechen dem zufolge der gelösten Base. Man erhielt +5,964 Cal., woraus folgt:

Verbindung der gelösten Base mit der Säure . . . +7,726 Cal.,

eine etwas kleinere Zahl als die aus dem directen Versuche erhaltene, die aber doch noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt, namentlich wenn man der ungleichen Concentration Rechnung trägt. Um für die nicht gelöste Base den entsprechenden Werth zu erhalten, wurde der Versuch mit einer concentrirteren Salzlösung (1 Aeq. = 6 L.) wiederholt. Hierbei erhielt man die Wärmetönung +9,189 Cal. Hieraus berechnet sich die Wärmetönung bei der Bildung des salzs. Paratoluidins aus nicht gelöster Base und gelöster Säure für gelöstes Salz:

13,69 Cal. — 9,189 = +4,501 Cal.,

eine Zahl, deren Uebereinstimmung mit der auf directem Wege erhaltenen (+4,328) genügend erscheint. Es folgt daraus, dass das Paratoluidin durch Natron vollständig und ohne secundäre Wirkung zersetzt wird.

Verdünnung einer Lösung von salzs. Paratoluidin:

Salz (1 Aeq. = 4 Lit.) + 1 Vol. Wasser	+0,04 Cal.
„ + noch 1 Vol. Wasser . . .	—0,00 (?)
„ + „	—0,05

Dieses Salz ist demnach dem Wasser gegenüber beständig.

Einwirkung von Anilin auf eine Lösung von salzs. Paratoluidin:

Salz (1 Aeq. = 6 Lit.) + $C_{12}H_7N$ (1 Aeq. = 4 Lit.) . . —0,066 Cal.

Die Flüssigkeit bleibt klar. Aus diesem calorimetrischen Werthe, welcher fast =0 ist, und dem Umstande, dass Paratoluidin nicht abgeschieden wird, schliesst Vf., dass dieses Toluidin aus seiner Verbindung mit Salzsäure durch Anilin in nicht wahrnehmbarer Weise abgeschieden wird. Uebrigens ist die Wärmetönung bei der Verbindung beider Basen (gelöst) mit Salzsäure nicht sehr verschieden und beim Paratoluidin (+7,7) etwas grösser als beim Anilin (+7,4). Die Energien beider sind also miteinander vergleichbar. (C. r. **84.** 1159.)

3. *Orthochloranilin.*

HCl gelöst (1 Aeq.=2 Lit.) + $C_{12}H_6ClN$ gelöst (3,277 u. 4,224=1 L.)	+6,27 C.
Base nicht gelöst	+5,71 „
woraus Lösung der Base	—0,560 „
Lösung von $C_{12}H_6ClN,HCl$ in Wasser	—4,384 „

Zersetzung dieses Salzes (1 Aeq. = 8 Lit.) durch NaO (1 Aeq. = 2 Lit.). Hierbei wurde das Natron successive in drei Portionen zugesetzt: nach dem ersten Zusatze bleibt die entsprechende Menge der abgeschiedenen Base vollständig gelöst; beim dritten Zusatze wird im Gegentheil die entsprechende Menge vollkommen abgeschieden und +2,742 Cal. entwickelt. Hieraus ergiebt sich für die Bildung des salzs. Orthochloranilins aus nicht gelöster Base und gelöster Säure für gelöstes Salz:

13,69—3(2,742) = +5,464 Cal., was mit der direct erhaltenen Zahl (+5,71) gut übereinstimmt.

Zersetzung des salzs. Salzes (1 Aeq.=8 L.) durch Anilin gelöst (1 Aeq.=4 Lit.) +2,164 Cal.

statt 7,44—5,46=1,98, welche Zahl sich aus den vorhergehenden Daten berechnet. Es findet daher vollständige oder nahezu vollständige Zersetzung Statt.

Verdünnung des salzsauren Salzes (1 Aeq.=4 L.)	+ dem gleichen Vol. Wasser	—0,21 Cal.
„ „	+ noch 1 Vol. Wasser	—0,21 Cal.
„ „	+ „	—0,31 Cal.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich eine geringe, etwas zunehmende Zersetzung.

4. *Metachloranilin:*

Base gelöst (4,643 u. 5,286 Grm.=1 Lit.)+HCl (1 Aeq.=2 Lit.)	+6,606 Cal.
Base nicht gelöst	+5,778 „
woraus: Lösung der Base in Wasser	—0,83 „
Lösung des festen Chlorhydrates in Wasser . . .	—3,927 „
Zersetzung dieses Salzes (1 Aeq.=8 L.)+NaO (1 Aeq.=2 L.) fractionirt, wie oben, für das letzte Drittel . . .	+2,631 „

woraus sich für die Bildung des salzs. Metachloranilins (Base nicht gelöst, Säure u. Salz gelöst) ergiebt:

13,69—3 (2,631) = +5,797 anstatt +5,78, wie oben erhalten wurde.

Als die Zersetzung durch Zusatz der ganzen Natronmenge auf ein Mal ausgeführt wurde, erhielt man +7,592 Cal., woraus sich die Wärmetönung für die Bildung des gelösten Salzes = +6,09 ergiebt, statt +5,797.

Zersetzung des Chlorhydrates durch Anilin +1,292 Cal. statt +1,6 Cal., welche Zahl sich berechnet, wenn man eine vollständige Zersetzung annimmt; hieraus scheint zu folgen, dass eine Theilung Statt hat.

Verdünnung des Chlorhydrates (1 Aeq.=4 Lit.)	+1 Vol. Wasser	—0,016 Cal.
„ „	+ noch 1 Vol. W.	—0,16 „
„ „	„	—0,32 „

5. *Parachloranilin:*

HCl (1 Aeq.=2 L.)+Base gelöst (3,575, 3,4915 u. 3,294 Gr.=1 L.)	+7,198 Cal.
Base nicht gelöst	+2,085 „
woraus: Lösung der Base in Wasser	—5,113 „
Lösung des Salzes in Wasser	—3,493 „

Bei der Zersetzung des Salzes (1 Aeq. = 8 Lit.) durch NaO (1 Aeq. = 2 Lit.) erhielt man nach der oben beschriebenen Weise kein glattes Resultat, weil die Reaction nicht sofort eintritt. Bei einem Versuche entwickelten sich +10,769 Cal. oder für den gelöst bleibenden Theil corrigirt: +10,84 Cal. Hieraus würden sich für die Wärmetönung bei der Bildung des Salzes aus nicht gelöster Base 13,69—10,844 = 2,846 Cal. berechnen.

Die Zersetzung desselben Salzes durch eine Anilinlösung entwickelt +3,327 Cal., welche Zahl um etwa $^1/_4$ kleiner als diejenige ist, die man aus dem mittels Natron erhaltenen Werthe berechnet. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass das Parachloranilin aus seinem Chlorhydrate durch Anilin nicht vollständig verdrängt wird, was übrigens vorausgesehen werden konnte, da die Wärmetönungen bei der Verbin-

dung beider Basen mit HCl nicht sehr verschieden sind. Eine annähernde Bestimmung der durch Anilin deplacirten Parabase hat diese Voraussicht bestätigt.

Verdünnung des Chlorhydrates (1 Aeq.=4 L.)	+ 1 Vol. Wasser	—0,008 Cal.
„ „	+ noch 1 Vol. W.	—0,164 „
„ „	„	—0,18 „

6. *Para-Nitroanilin (aus Dinitrobenzol).*

Die Versuche, welche Vf. mit dieser Substanz ausgeführt hat, sind noch sehr unvollständig. Das Chlorhydrat dieser Base löst sich in Wasser nicht ohne Zersetzung auf und deshalb musste man sich mit folgenden Versuchen begnügen:

HCl (1 Aeq. = 2 Lit.) + Base gelöst (2,8203 = 1 Lit.)	+1,811 Cal.
Base nicht gelöst	—1,93 „

Die Verbindung erfolgt im letzteren Falle unter Wärmeabsorption, was sich daraus erklärt, dass die Lösung der Base mehr Wärme absorbirt, als bei der Verbindung derselben mit Säuren frei wird.

Vergleicht man diese beiden Zahlen, so ergiebt sich, dass das Paranitroanilin bei der Auflösung ungefähr —3,737 Cal. absorbirt.

Vf. stellt die Resultate dieser Untersuchung in folgender Tabelle zusammen:

Wärme, entwickelt bei der Verbindung mit HCl (1 Aeq. = 2 Lit.)

	Base gelöst		Base nicht gelöst	
	Salz gelöst	Salz fest	Salz gelöst	Salz fest
Anilin (1 Aeq. = 4 Lit.)	+7,44	+10,17	+7,34	+10,07 Cal.
Orthochloranilin	+6,274	+10,66	+5,71	+10,10 „
Metachloranilin	+6,606	+10,53	+5,78	+ 9,70 „
Parachloranilin	+7,198	+10,69	+2,08	+ 5,57 „
Paranitroanilin	+1,811	—	—1,93	—
Paratoluidin	+8,24	+11,77	+4,33	+ 7,86 „

Er zieht daraus folgende Schlussfolgerungen:

1. Die Wärmetönung bei der Verbindung von Basen aus der Anilingruppe wird durch Eintritt von einem elektronegativen Atome oder einer elektronegativen Gruppe für 1 Atom H in wahrnehmbarer Weise vermindert; die Verminderung ist besonders beträchtlich für das Nitroderivat.

2. Durch diese Substitution wird auch der Widerstand des Chlorwasserstoffsalzes des betreffenden Productes gegenüber dem Wasser vermindert.

3. Das Paratoluidin entwickelt bei seiner Verbindung mit HCl etwas mehr Wärme als das Anilin; seine Salze leisten der zersetzenden Wirkung des Wassers grösseren Widerstand. In wasserfreiem Zustande lassen sich beide Basen nicht mit einander vergleichen, da das Anilin flüssig und das Paratoluidin fest ist. Mehrere Anilinderivate bieten die gleiche Schwierigkeit dar.

4. Die verschiedenen Isomeren des Monochloranilins entwickeln bei der Verbindung mit Säuren nicht die gleiche Wärme; wenn alles gelöst ist, so giebt das Parachloranilin die grösste Wärmetönung, doch scheinen sich diese Differenzen auszugleichen, wenn man die Reactionen auf den festen Zustand (s. d. zweite Columne) bezieht. (C. r. **84.** 1227; auszugsweise Ber. Chem. Ges. **10.** 974.)

Kleine Mittheilungen.

Verhalten fossiler Brennstoffe zu Reagentien, nach Percy. Vf. fand das Verhalten fossiler Brennstoffe, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit conc. Reagentien während mehrerer Jahre behandelt wurden, wie folgt:

Brennstoffe	Salpetersäure	Schwefelsäure	Ueberchlors. Natron	Kali
Braunkohlen	Völlig zersetzt, Lösung hellgelb, Rückstand weiss	Völlig zersetzt, Lösung blass-orangeroth, Rückstand weiss	Stark angegriffen, Lösung tiefroth und dick; Rückstand stark gefärbt	Stark angegriffen, Lösung sehr tiefroth u. dick; Rückstand stark gefärbt
Steinkohlen	Stark angegriffen, Lösung gelblichgrün; Rückstand braun, dunkel	Stark angegriffen, Lösung wie heller Portwein gefärbt; Rückstand stark gef.	Wenig angegriffen, Lösung gelblich-braun; Rückstand nahe schwarz	Noch weniger angegriffen, Lösung hell gelblichgrün, Rückstand fast schwarz
Anthracit	Scheinbar unangegriffen, ungefärbte Flüssigkeit, schwarzer Rückstand	Wenig angegriffen, Lösung hellroth, Rückstand stark gefärbt	Wenig angegriffen, Lösung hellgelb, Rückstand fast schwarz	Sehr wenig angegriffen, Lösung gelblich gefärbt, Rückstand fast schwarz

(Eng. and Min. J. **23**; B.- u. Hüttenm.-Z. **36**. 143.)

Conservirung einer wässerigen Weinsäurelösung; von G. C. Wittstein. In früheren Notizen hat Vf. die Vortheile der Weinsäure in der Alkalimetrie hervorgehoben und dabei zugleich nachgewiesen, dass die in der wässerigen Lörung dieser Säure von selbst sich bildenden schleimig-flockigen Massen ihren Gehalt (Titre) selbst binnen Jahresfrist nicht beeinträchtigen. Dabei wurde auch die Ursache der Entstehung dieser Massen und ihre Natur näher erörtert. Da wir nun in der Weinsäure auch das beste Reagens für Kali auf nassem Wege besitzen — bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Kaliumplatinchlorid in 140, der Weinstein (das saure weinsaure Kali) dagegen erst in 200 Thln. Wasser, — so wäre es für beide Verwendungen immerhin sehr wünschenswerth, wenn man im Stande wäre, jene Flockenbildung ganz zu verhindern. Das Mittel zur Erreichung dieses Zweckes müsste jedoch der Art sein, dass es die Säure nicht im Mindesten alterirte und ihr ursprüngliches Verhalten störte. Beide Eigenschaften glaubte Vf. in der Salicylsäure vereinigt zu finden, setzte daher einer frisch bereiteten Lösung von Weinsäure (1 Thl. in 5 Thln. Wasser) nur so viel Salicylsäure zu, dass letztere den tausendsten Theil der Weinsäure betrug. Während sonst in der wässerigen Weinsäurelösung das Auftreten von Flocken schon nach 2 Wochen zu beginnen pflegt, hatte die Anwesenheit der verhältnissmässig kleinen Menge Salicylsäure die Wirkung, dass eine 3 Monate alte Solution noch so klar und rein war, wie am ersten Tage. Vf. zweifelt nicht, dass die conservirende Eigenschaft der Salicylsäure im vorliegenden Falle noch länger, vielleicht Jahre hindurch dauern wird, bringt aber das bis jetzt erzielte Resultat schon zur öffentlichen Kenntniss, damit auch Andere davon profitiren können. (Ztschr. d. allg. öst. Ap.-V. 1877. 110; Pol. Notizblatt **32**. 132.)

Technische Notizen.

Steinkohlendunst als Feuerlack. Man nehme hierzu nur schönes glattes (wenn möglich decapirtes) Blech, benetze einen Tuchlappen mit gekochtem Leinöle und reibe die zu lackirende Seite mit demselben ein, doch nur sehr dünn, damit nach dem Einreiben das Blech etwas dunkler aussieht. Hierauf setzt man das Blech über ein frisch angeblasenes Steinkolenfeuer in nahezu verticaler Lage dem Steinkohlendampfe aus; damit letzterer den Gegenstand gleichmässig bestreicht,

muss das Kohlenfeuer mit der S-Zange gut dirigirt werden. Man achte ferner darauf, dass die Flamme den Gegenstand nicht berühre und derselbe höchstens bis 100 oder 120° C. erhitzt werde. In einigen Minuten hat sich der Steinkohlendunst auf der eingeölten Fläche angesetzt. Die Operation über dem Feuer kann, wenn das erste Mal der Erfolg nicht entsprechend war, wiederholt werden, ohne dass man den Gegenstand mit Leinöl nochmals einzureiben braucht. Man legt nun den Gegenstand auf ein Brett oder auf den Tisch und reibt ihn mit einem in gelbem Wachs getränkten Tuchlappen leicht über, ähnlich wie der Tischler beim Poliren. Da nun das Blech allmälig zu erkalten anfängt, ist man bemüht, mit einem reinen Tuchlappen unter fortwährendem leichten Reiben das Wachs wieder zu entfernen, worauf ein tief schwarzer Glanz zum Vorschein kommt, welcher an Dauerhaftigkeit den Lack übertrifft und bei Erhitzung keinerlei Geruch verbreitet. Ausserdem erträgt dieser Glanz einen höheren Wärmegrad als der beste Lack. (Ind.-Bl. 14. 110.)

Das Färben der Erbsen und Bohnen mit Kupfervitriol, von Meidinger. Kürzlich lenkte in einer Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Paris Pasteur die Aufmerksamkeit auf die Anwendung des schwefelsauren Kupferoxydes (Kupfervitriol) zum Färben mancher Gemüse. Namentlich bei den eingemachten kleinen Erbsen und Schnittbohnen scheint dieses Verfahren üblich zu sein, welche dadurch eine hübsche natürlich grüne Farbe erhalten. P. hielt den Zusatz von Metallsalzen zu Nahrungsmitteln entschieden für gesundheitsnachtheilig u. deshalb verwerflich. Dieser Ansicht darf sich wohl Jeder anschliessen. Ist der Kupfervitriol auch gerade nicht unter die starken Gifte zu rechnen wie Blei- und Arsenikverbindungen, so kann er doch in nicht sehr grossen Dosen heftige Störungen im Organismus hervorrufen. Und wer bürgt dafür, dass der Zusatz dieses Salzes zu den Gemüsen, selbst wenn er für gewöhnlich zu gering ist, um nachtheilige Wirkungen zu veranlassen, nicht gelegentlich bis zu einem gefährlichen Grade überschritten wird. Vf. hat selbst die Erfahrung gemacht, dass er nach dem Genusse von eingemachten Erbsen Abends vom heftigsten Erbrechen und Durchfall in der Nacht befallen wurde, nebst sich den folgenden Tag über fortsetzender ungemeiner Hinfälligkeit des Körpers; Uebel, die ihm sonst ganz fremd sind. Erst von Bekannten wurde er auf die Erbsen, als wahrscheinliche Ursache der Verdauungsstörung aufmerksam gemacht, da man dieselben der schönen Farbe halber in Kupfergefässen koche und ähnliche Zufälle nach deren Genuss schon beobachtet habe. Dass Kupfer in der Form des Vitrioles den Erbsen absichtlich zugesetzt werde, war jedoch, wie es scheint, bis dahin unbekannt, um so mehr wird man bei dem Genusse derselben, namentlich wenn sie eine auffallend grüne Farbe zeigen, Vorsicht anzuwenden haben. (Bad. Gew.-Ztg. 1877. 189; Pol. Notizbl. 32. 133.)

Ueber das Färben der Thone, nach Avril. Zum Färben der Thone, aus welchen man feinere Gegenstände, wie Verblendziegel, Ornamente, Kunstsachen etc. herstellen will, empfiehlt Vf. die Anwendung von Eisensalzlösungen, speciell Eisenchlorür, Eisenchlorid u. schwefelsauren Eisensalzen. Diese Eisenlösungen sollen entweder mit den Thonen sehr innig gemischt, oder es sollen die Oberflächen der fertig geformten Gegenstände in diese Lösungen eingetaucht werden, die mehr oder weniger concentrirt sein müssen, je nach der Zusammensetzung der Thone selbst und entsprechend den Farbennüancen, welche man zu erhalten wünscht. Die Farbentöne, welche durch diese Behandlung der Thone zu erzielen sind, sollen zwischen rosa und blassgelb bis zu scharlachroth u. dunkelbraun wechseln. (Pol. Notizbl. 32. 144.)

Chlorfabrication, nach H. Deacon. (Engl. Pat.) Es handelt sich hier um Reinigung der zu zersetzenden Salzsäure von der ihr anhaftenden Schwefelsäure, und wird dies bewerkstelligt entweder mittels Waschen des Gases mit wässeriger Salzsäure, oder Durchleiten desselben durch eine Masse hoch erhitzten Kochsalzes. Die erstere Methode wird in einem gewöhnlichen erwärmten Condensator ausgeführt; im zweiten Verfahren muss die Temperatur hoch genug sein, um die Zersetzung des Kochsalzes durch die Schwefelsäure zu ermöglichen. (Ber. Chem. Ges. 10. 414.)

Wasserdichte Composition für Gewebe, nach A. V. Newton. (Engl. Pat.) 6 Pfund zerquetschter Kautschuk, 2 Gall. Benzin, 15 Pfd. Kreide, 5 Pfd. Zinkoxyd, 2 Pfd. Asphalt, 2 Pfd. Lampenruss, $^1/_2$ Pfd. Schwefel. Die wohl durch einander gemischte Masse breitet man auf die zu behandelnden Stoffe aus, die man nachher der Einwirkung von Wasserdampf unter 30 Pfund Druck auf den Quadratzoll unterwirft. (Ber. Chem. Ges. 10. 415.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 28. **Chemisches Central-Blatt.** 11. Juli 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

A. Etard, Ueber die *Salze des Chromoxydes.* Das einzige bis jetzt bekannte krystallinische Chromsulphat ist das violette Salz von der Formel $Cr_2(SO_4)_3, 15 H_2O$ (Schrötter). Diese Formel differirt um 3 Mol. Krystallwasser von der des Aluminiumsulphates $Al_2(SO_4)_3, 18 H_2O$. Vf. hat indess auch ein Chromsalz mit 18 Mol. Wasser dargestellt, indem er Aetherdämpfe auf eine Lösung von 100 Thln. Chromsäure in 150 Thln. Schwefels. und 225 Thln. Wasser einwirken liess. Nach einer gewissen Zeit bildete sich eine dicke Krystallmasse, welche man auf einer porösen Platte trocknete und mit Aether wusch. Das so erhaltene Chromsulphat hat eine schön violette Farbe, ist an der Luft unveränderlich, krystallisirt in kleinen Blättchen und hat, an der Luft getrocknet, die Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3 18 H_2O$. Es verliert 30,5 p. c. an Gewicht bei 100° und geht dadurch in das krystallinische Sulphat $Cr_2(SO_4)_3 6 H_2O$ über. Dieses Salz ist zerfliesslich und giebt die letzten 6 Mol. Wasser bei Dunkelrothglühhitze ab, indem es sich in das Anhydrid $Cr_2(SO_4)_3$ verwandelt. Hiernach kann man die Formel des violetten Sulphates $[Cr_2(SO_4)_3 6 H_2O] 12 aq$ schreiben. Durch Vergleichung der Formeln $Cr_2(SO_4)_3 18 H_2O$ des violetten Sulphates und $Cr_2(SO_4)_3 6 H_2O$ des grünen Sulphates scheint hervorzugehen, dass die Differenzen, welche zwischen der grünen und der violetten Modification der Chromsalze bestehen, nur auf einem verschiedenen Wassergehalte beruhen. Die Wärme würde in diesem Falle selbst innerhalb eines Lösungsmittels eine wahre Dissociation bewirken. Fremy hat bereits gezeigt, dass die Chromoxydhydrate aus der violetten Modification auch durch andere Einwirkungen als die Wärme in die grüne übergehen können, z. B. durch Austrocknen im Vacuum oder schwaches Reiben. Vf. hat mit dem Chromsulphate ähnliche Umwandlungen vorzunehmen versucht, und zwar innerhalb einer kalten Flüssigkeit. Unter diesen Umständen wird das pulverisirte violette Sulphat grün, wenn man es mit einem geringen Ueberschusse von wasserentziehenden Flüssigkeiten, z. B. Salpetersäuremonhydrat, Schwefelsäure u. Phosphorchlorür in Berührung bringt. Mag hierbei das Salz gelöst werden oder nicht, es findet immer die genannte Umwandlung Statt. Bezüglich der Salpetersäure ist dies von besonderem Interesse, denn gewöhnlich bringt die wasserhaltige Salpetersäure eine Umwandlung der grünen Salze in die violetten hervor. (Es sei erwähnt, dass man nur diejenigen Salze als grün ansehen darf, welche bei durchfallendem künstlichen Lichte so erscheinen, da im Sonnenlichte Lösungen, welche eine starke Portion violetten Salzes enthalten, dennoch grün aussehen können. Das violette *Chromphosphat*, $Cr_2(PO_4)_2 12 H_2O$, verliert bei 100° 7 Mol. Wasser und geht in das grüne Phosphat, $Cr_2(PO_4)_2 5 H_2O$, über. Es verhält sich gegen Schwefelsäure und Salpetersäuremonhydrat ebenso wie das violette Sulphat. Seine Formel kann $[Cr_2(PO_4)_2 5 H_2O] 7 aq$ geschrieben werden. — Die Aenderung der Farbe der Sulphate u. Phosphate durch wasserentziehende Mittel sprechen für die Annahme eines verschiedenen Wassergehaltes als Ursache der Modification, doch sind zur Entscheidung dieser Frage noch weitere Versuche nöthig. — Neben dem Chromalaun, $Cr_2(SO_4)_4K_2$, giebt es ein krystallisirtes Kaliumchromsulphat von der Formel $Cr_2(SO_4)_6K_6$ (im Aequivalente $Cr_2O_3, 3 SO_3, 3 KOSO_3$). Dieses Salz

ist sehr beständig und repräsentirt ein Chromsesquichlorid, Cr_2Cl_6, in welchem das Chlor durch 6 Kaliumsulphatreste ersetzt ist: $Cr_2(SO_4K)_6$. Da hier das Kaliumdisulphat wie eine wahre einbasische Säure functionirt, so schlägt Vf. für das neue Doppelsalz den Namen *Chromkalisulphat* vor, um es von dem Alaun zu unterscheiden. Man erhält dieses Kalisulphat leicht, indem man Chromchlorid in kleinen Mengen in geschmolzenes Kaliumdisulphat einträgt und einige Minuten auf Rothglühhitze bringt, nach der Gleichung:

$$6SO_4KH + Cr_2Cl_6 = Cr_2(SO_4K)_6 + 6HCl.$$

Die geschmolzene Masse giebt bei der Behandlung mit Wasser das überschüssige Kaliumdisulphat ab und hinterlässt das Doppelsalz in kleinen gelbgrünen Krystallnadeln. Wenn man denselben Versuch mit Natriumdisulphat ausführt, so erhält man etwas schwieriger das entsprechende *Chromnatrisulphat*, $Cr_2(SO_4Na)_6$. Obwohl dieser Körper 70 p. c. SO_4 enthält, ist er doch unlöslich. Das Chromkalisulphat ist der Typus einer Reihe analoger Doppelsalze, auf welche Vf. zurückkommen wird. Unter denselben findet sich auch das Eisenkalisulphat $Fe_2(SO_4K)_6$, welches durch Einwirkung von geschmolzenem Kaliumdisulphat auf wasserfreies Eisenchlorid, $FeCl_6$, entsteht; es ist weiss, unlöslich, aber bei langer Berührung mit Wasser zersetzbar. In diesen Salzen ist das Verhältniss zwischen der Säure des Sesquisulphates und des alkalischen Sulphates genau dasselbe wie in den Doppelsalzen der Magnesiareihe, nämlich $Cr_2(SO_4)_3,3SO_4K_2$ (Kalisulphat) und $(MgSO_4)_3,3SO_4K_2$ (Magnesiumtripelsulphat). Vf. wird auf diese Körper zurückkommen. (C. r. **84.** 1089.)

Z. H. Skraup, Zur Kenntniss der *Eisencyanverbindungen*. Diese Arbeit hat das *Superferridcyankalium* zum Gegenstande. Von diesem Körper, den, wie es scheint, Städeler zuerst erhalten und den auch Bong in Händen gehabt und beschrieben hat, sind bisher noch keine Analysen bekannt geworden. In der That ist das Superferridcyankalium eine sehr leicht zersetzbare Substanz, deren Reindarstellung Schwierigkeiten bietet. Vf. erhielt es durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf rothes Blutlaugensalz als einen amorphen, schwarzen, in Wasser leicht löslichen, in Alkohol unlöslichen Körper, dessen Zusammensetzung der schon früher vermutheten Formel K_4FeCy_6 entsprechend gefunden wurde. Das Fe muss hier als vierwerthig angenommen werden. Die Beziehungen zwischen dem Superferridcyankalium und dem gelben und rothen Blutlaugensalze werden durch folgende Zusammenstellung klar:

Ferrocyankalium K_4FeCy_6, Ferridcyankalium K_3FeCy_6, Superferridcyankalium K_2FeCy_6. (Wien. Anz. 1877 107.)

M. M. P. Muir, Ueber das *Gallium*. Vor einiger Zeit hat Mendelejeff darauf hingewiesen, dass das von ihm früher angegebene (hypothetische) Ekaaluminium wahrscheinlich identisch mit dem Gallium ist. Vf. hat die bis jetzt bekannten Eigenschaften des Galliums mit denen des Aluminiums, sowie mit den von M. für das Ekaaluminium angenommenen tabellarisch zusammengestellt. (Philos. Magaz. [5] **3.** 281.)

A. Pizzi, *Darstellung reiner Mangansalze* aus den Rückständen der Chlorbereitung. Die Rückstände werden mit granulirtem Zink gekocht, so lange noch Einwirkung Statt findet. Die filtrirte, namentlich von Eisen befreite Flüssigkeit wird mit Natriumacetat versetzt und Zink, Blei und Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat von dieser Fällung wird mit Schwefelammonium behandelt. Die hierdurch abgeschiedenen Sulphüre werden mit verdünnter Salzsäure übergossen, wodurch man eine reine Lösung von Manganchlorür erhält, während etwas Schwefelkobalt zurückbleibt. (Gazz. Chim. **7.** 111; Ber. Chem. Ges. **10.** 889.)

W. H. Watson, Ueber die *Einwirkung von Meerwasser auf Blei und Kupfer*. (Chem. N. **35.** 192.)

4. Organische Chemie.

Gladstone und **Tribe,** Bereitung des *Kupfer-Zink-Elementes*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 909; C.-Bl. 1877. 307.)

Eug. Demarçay, Ueber einige *einfach gechlorte Säuren der Akrylreihe*. Diese werden, wie Vf. gezeigt hat, dargestellt durch Einwirkung eines Moleküles PCl_5 auf substituirte Acetylessigester. Wenn man das Chlorid allmälig zusetzt, so erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen unter Entwickelung von Chlorwasserstoff, ohne dass sich die Masse in wahrnehmbarer Weise färbt. Zur Vollendung der Reaction muss man erwärmen. In diesem Momente beginnt eine Rothfärbung, welche bei verlängertem Erhitzen mehr und mehr zunimmt. Dieselbe rührt von der Einwirkung des Oxychlorides auf den substituirten Acetylessigester her. In der That färbt sich letzterer oder auch irgend ein Substitutionsproduct desselben von der Formel $CH_3—CO—CHX—CO_2C_2H_5$, wenn man es mit Phosphoroxychlorid, oder Phosphortrichlorid, oder Phosphortribromid erhitzt, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff, resp. Bromwasserstoff intensiv roth. Die gefärbten Substanzen, welche unter diesen Bedingungen entstehen, können nicht auftreten, wenn man Derivate des Acetylessigesters von der Formel $CH_3—CO—CXY—CO_2C_2H_5$ anwendet, wo X und Y Alkoholradicale sind. Sobald die Einwirkung des Phosphorpentachlorides auf den Ester beendigt ist, setzt man

Wasser zu, um das Phosphoroxychlorid zu zerstören. Man erhält eine ölige Abscheidung, welche aus dem Aether der einfach gechlorten Säure und Spuren von freier Säure besteht. Die wässerige Schicht enthält gleichfalls eine gewisse Menge dieser Säure, welche man durch Aether extrahiren kann. Man verseift den Aether durch alkoholisches Kali, verjagt den Alkohol im Wasserbade aus der wässerigen Lösung des Salzes und zersetzt letzteres durch Salzsäure. Hierbei scheidet sich ein braunes Oel ab, welches aus der unreinen Säure besteht. Diese lässt sich im Allgemeinen durch Destillation mit Wasserdämpfen reinigen. Aus dem Acetylmethylessigester erhält man auf diesem Wege *Monochlormethylcrotonsäure*, welche bei der Destillation in der Vorlage erstarrt. Gegen das Ende gehen einige Tropfen einer öligen Säure über, welche wahrscheinlich isomer mit der festen Säure ist, die man indess wegen zu geringer Menge nicht analysiren konnte. Dieselben Erscheinungen treten bei der Reinigung der *Monochloräthylcrotonsäure* auf. Die Monochlormethylcrotonsäure schmilzt bei 67° und siedet bei 209—210°. Sie ist ziemlich löslich in siedendem Wasser u. krystallisirt daraus beim Abkühlen in dünnen Blättchen, welche leicht 4—5 Cmtr. Länge annehmen. Ihr Aethyläther siedet bei 178—180°. Sie wird bei gelinder Wärme durch conc. Schwefelsäure unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt, wobei sich eine Sulphosäure bildet, deren Barytsalz beim Kochen seiner Lösung Kohlensäure abscheidet u. das Barytsalz einer neuen Sulphosäure bildet. Letzteres konnte indess nicht krystallisirt erhalten werden. Die Monochlormethylcrotonsäure wird durch Brom bei 60—70° unter Entwickelung von Bromwasserstoff langsam angegriffen. Mit überschüssigem Kali oder Ammoniak spaltet sie sich bei 140° glatt in Kohlensäure und Monochlorbutylen; diese Zersetzung beginnt schon bei 100°.

Die *Monochloräthylcrotonsäure*, aus Acetylessigester dargestellt, schmilzt bei 74—75° und siedet nicht ohne Zersetzung. Bei 170° zersetzt sie sich unter Aufschäumen und giebt bei der Destillation einen neutralen Körper, dessen Geruch an Monochlorbutylen erinnert und welcher Brom mit Leichtigkeit fixirt. In der That kann sich hierbei Monochloramylen nach der Gleichung $C_5H_9ClO_2 = CO_2 + C_5H_9Cl$ bilden. Im Destillate findet man überdies eine flüssige Säure. Durch Brom wird die Monochloräthylcrotonsäure unter Entwickelung von Bromwasserstoff leicht angegriffen. Eine mit der vorigen isomere Säure, die *Chlorvinyldimethylessigsäure* erhält man aus dem Dimethylacetessigester. Dieselbe wird durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und bildet schöne klinorrhombische Krystalle, welche bei 63—64° schmelzen und sich schon bei 100° zersetzen.

Die *Monochlorisopropylcrotonsäure* konnte nur in flüssigem Zustande erhalten werden. Sie krystallisirt bei —25°, erscheint als ein dickes Oel von schwachem Geruche, ist nicht ohne Zersetzung destillirbar u. scheint unter diesen Umständen analoge Producte zu geben wie die Monochloräthylcrotonsäure.

Die *Monochlorpropylcrotonsäure* bildet ein flüssiges Oel von widerwärtigem Geruche, welches sich bei der Destillation zersetzt und in einer Kältemischung von —28° erstarrt. Sie wird wie die vorige durch Brom mit Leichtigkeit unter Entwickelung von Bromwasserstoff angegriffen. (C. r. **84.** 1087.)

E. Grimaux und **Adam**, Ueber *Dichlormilchsäure*. Die Dichlormilchsäure, $CHCl_2$—$CHOH$—CO_2H, wurde bereitet durch Behandlung von Dichloraldehyd mit Blausäure und Zersetzung des gebildeten Cyanides durch Salzsäure. Sie bildet harte, sehr zerfliessliche Massen, welche bei 75—78° schmelzen und reducirt ammoniakalisches Silbernitrat. Sie wird bei 130° unter Bildung von Kohlensäure und schwarzen Producten zersetzt; eine Aldehydsäure entsteht dabei nicht. — Der *Dichlormilchsäureäther* siedet bei 219—221°. Die Salze zersetzen sich leicht unter Bildung von Chloriden. Durch Einwirkung von Barytwasser wurde kein analysirbares Product erhalten. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 433; Ber. Chem. Ges. **10.** 903.)

C. Böttinger, Bemerkung über *Ketonsäuren*; in Bezug auf die Arbeit von Richter (S. 372) unter gleichem Titel. (Ber. Chem. Ges. **10.** 877.)

H. Schiff, Ueber *Borsäureäther*. Derselbe kann sich analog dem von Ebelmen beim Kieselsäureäther Beobachteten durch sehr allmälige Anziehung von Wasser in eine harte, durchsichtige, glasige Masse umwandeln. Ueber ein derartiges Präparat, welches sich seit Jahren unverändert erhalten hat, wird Vf. demnächst einiges mittheilen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 891.)

C. O. Cech, Ueber die *Einwirkung der Amine auf Chloral*. Chloralanilid, welches, wie Vf. früher (1876. 341) gezeigt hat, durch Einwirkung von Chloralcyanidcyanat auf Anilin sowie auch direct durch Einwirkung von Chloralhydrat auf Anilin unter Zusatz von Kaliumcyanid entsteht, giebt bei weiterer Behandlung mit Anilin kein höher phenylirtes Product; es zersetzt sich unter Entwickelung von Isocyanphenyl. In ähnlicher Weise wie das Chloralanilid entsteht auch das *Chloraltoluidid (Tolylamidodichloraldehyd)*, $C_2Cl_3HO.NH(C_7H_7)$, und zwar ebenso wohl durch Einwirkung von Toluidin auf Chloralcyanidcyanat als auch von Chloralhydrat auf Toluidin unter Zusatz von Kaliumcyanid. Endlich entsteht auf ganz dieselbe Weise unter Anwendung von Aethylamin die entsprechende Base, das *Chloraläthylamid* oder *Aethylamidodichloraldehyd*, $C_2Cl_3HO.NH(C_2H_5)$. (Ber. Chem. Ges. **10.** 712. 878.)

H. Schiff, Ueber *Acetylenharnstoff*. Bei der Einwirkung von Harnstoff auf Glyoxal scheinen sich mehrere Ureïde zu bilden. Eines davon erhielt Vf. in prachtvollen langen Nadeln krystallisirt. Es hat den Analysen zu Folge die Formel $C_2H_2(CO.N_2H_2)_2$ und ist dem Glykoluril isomer. (Ber. Chem. Ges. **10.** 890.)

M. König und **M. Rosenfeld**, Zur Kenntniss des *Traubenzuckers*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 871; C.-Bl. 1877. 276.)

P. Spica, Ueber neue *Selenverbindungen* und eine Methode zur *Bestimmung des Selens* in denselben. Lässt man salzs. Benzylamin und Selenocyankalium in kalter wässeriger oder alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so scheidet sich in letzterem Falle Chlorkalium aus und das Filtrat, zuerst auf dem Wasserbade und dann im Vacuo abgedampft, liefert Krystalle von *Benzylselenharnstoff* $CSe<^{NH.CH_2.C_6H_5}_{NH_2}$. Bei Anwendung warmer Lösungen scheidet sich viel Selen ab und man erhält nur wenig und unreines Product. — Die neue Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und die Lösungen zersetzen sich leicht unter Absatz von Selen; sie schmilzt gegen 70° unter theilweiser Zersetzung. Auch Säuren, selbst Essigsäure, bewirken Abscheidung von Selen, u. selbst die krystallisirte Verbindung röthet sich an der Luft. — Salzsaures Dibenzylamin und Selenocyankalium, in sehr wenig warmen Wassers gelöst, geben beim Erkalten Krystalle von *Dibenzylselenharnstoff*, $CSe<^{N(CH_2C_6H_5)_2}_{NH_2}$. Auch hier werden besser alkoholische Lösungen angewandt. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissen Wassers gereinigt, erhält man die Verbindung in dünnen, farblosen Prismen oder in sternartig gruppirten Nadeln, welche in Alkohol, Aether und in heissem Wasser leicht löslich sind und bei 150° anfangen, sich zu zersetzen. Säuren zersetzen die Verbindung unter Abscheidung von Selen. — Versuche, in verschiedenartiger Weise dem Sulphocarbanilid und dem Sulphocarbotoluid entsprechende Selenverbindungen darzustellen, führten nicht zu günstigen Resultaten, da die erhaltenen Lösungen sich schon beim Eindunsten bei mittlerer Temperatur zersetzten. Der Vf. ist übrigens damit beschäftigt, die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Selenocyanäthylen und von Bezylamin auf Selenocyanbenzyl zu studiren.

Zur *quantitativen Bestimmung des Selens* bediente sich Vf. des Verhaltens der concentrirten Salzsäure, welche die betreffenden Verbindungen, unter Abscheidung sämmtlichen Selens und unter Entwickelung von Blausäure in die entsprechenden Benzylaminsalze umwandelt, z. B. bei dem Benzylselenharnstoff:

$$CSe<^{NH.C_7H_7}_{NH_2} + HCl = CNH + Se + NH_2.C_7H_7,HCl.$$

Für salzsaures Benzylamin wurde der Schmelzp. 240° und für salzsaure Dibenzylamin (mit Limpricht's Angabe übereinstimmend) 256° gefunden. (Gazz. chim. **7.** 90; Ber. Chem. Ges. **10.** 888.)

Osc. Jacobsen, Ueber das *Phoroncumol*. Mit Rücksicht auf frühere Untersuchungen von Anderen (Gerhardt und Liès-Bodart, Fittig, Baeyer) und ihm selbst (1869. 299) hat Vf. neuerdings grössere Mengen ganz reinen krystallisirten Acetonphorons mit Phosphorsäureanhydrid erwärmt und langsam destillirt. Das hierbei entstandene, nach zweimaliger Fractionirung gereinigte Phoron, welches zwischen 158 und 168° vollständig überging, wurde mit einem Gemische rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure behandelt und die entstandenen Trinitroderivate aus Benzol krystallisirt. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle schmolzen genau bei 184—185°, wie reines *Trinitropseudocumol*. Der Schmelzp. der späteren Krystalle lag zwischen 179 und 183°. Mesitylen war also nicht vorhanden gewesen. Ein anderer Theil des Phoroncumols wurde mit Schwefelsäure behandelt und gab die charakteristischen Würfel der wasserhaltigen *Pseudocumolschwefelsäure*. Diese wurde in das Amid übergeführt, welches bei 174—176° schmolz und alle Eigenschaften des vom Vf. früher beschriebenen *Pseudocumolsulphamids* zeigte. Mesitylensulphamid konnte auch hier nicht nachgewiesen werden. Dagegen fand sich eine kleine Menge *Metaxylolsulphamid*. Hiernach scheint die Identität des Phoroncumols mit dem Pseudocumol nachgewiesen zu sein, was auch noch dadurch weiter bestätigt wurde, dass der aus dem Sulphamid (Schmelzp. 174—176°) dargestellte Kohlenwasserstoff durch Oxydation mit Kaliumpermanganat *Xylidinsäure* gab. Bei der Entstehung dieses Pseudocumols bildet sich als Nebenproduct eine kleine Menge Metaxylol. — Man kann somit durch Condensation des Acetons nicht nur reines Mesitylen, sondern auch das zweite bekannte Trimethylbenzol ohne Beimischung der anderen gewinnen. Interessant musste es nun erscheinen, in der schon von Claisen (1874. 674) angegebenen Weise Mesitylen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetphoron darzustellen und dasselbe auf etwaige Beimengung von Pseudocumol zu untersuchen. Vf. hat dies ausgeführt und dabei eine Sulphosäure erhalten, deren Amid sich als reines Mesitylensulphamid ohne die geringste Beimengung von Isomeren erwies. — Aus dem Phoron entsteht also durch Phosphorsäureanhydrid nur Pseudocumol, durch Schwefelsäure nur Mesitylen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 855.)

H. Schiff, Ueber *normales Butylbenzol*. Dieses von Balbiano vor Kurzem dargestellte Butylbenzol (S. 278) ist bereits von Radziszewski (1876. 277) aus Benzyl- und Propylbromür und Natrium erhalten und beschrieben worden. Siedepunkt und spec. Gewicht sind bei beiden Verbindungen identisch und auch die Dampfdichtebestimmung hat die gleiche Zahl 4,54 ergeben. (Ber. Chem. Ges. **10**. 890.)

L. Balbiano, Ueber die *Sulphosäuren des normalen Butylbenzols* im Vergleiche mit denjenigen eines isomeren secundären Butylbenzols, $C_6H_5-CH<^{CH_3}_{CH_2.CH_3}$. Bei Behandlung mit einem Gemenge von concentrirter und rauchender Schwefelsäure und nachheriger Sättigung mit Baryt, erhielt Vf. zwei Salze, in grösserer Menge ein weniger lösliches, wasserfreies $Ba(C_{10}H_{13}.CO_3)_2$ und in geringerer Menge ein löslicheres, welches $2H_2O$ enthält und auch ein Bleisalz mit $2H_2O$ ergab. Von dem wasserfreien Bariumsalze aus wurde dagegen ein Bleisalz mit nur $1H_2O$ erhalten, ausserdem ein Zinksalz mit $7H_2O$ und ein Mangansalz mit $6H_2O$. Diese Salze, sowie auch das Kalksalz, sind wohl krystallisirt und sehr löslich in Wasser. Die aus den beiden Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen freien Säuren sind farblose, undeutlich krystallisirte, zerfliessliche Substanzen, welche alle Eigenschaften starker Säuren besitzen. Die Säuren selbst sind zu einem eingehenden Studium nicht geeignet, aber die Verschiedenheit der Barium- und Bleisalze lassen es als nicht unwahrscheinlich erachten, dass zwei, unserer jetzigen Anschauungsweise nach zu erwartende, isomere Säuren vorliegen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 890.)

L. Liebermann, Ueber *Metanitro- und Metamidobenzacetylsäure*. Der Inhalt dieser Arbeit, deren Resultate bereits kurz citirt sind (S. 295), ist folgender. Durch Einwirkung von Acetylchlorür auf amidobenzoës. Silber hat Forster eine Säure dargestellt, die er Acetoxybenzaminsäure (Fittig: Acetylmetamidobenzoësäure) nennt und welche mit der Hippursäure isomer ist. Dieser Säure wird gewöhnlich die Structur $C_6H_4{}^{COOH}_{NHCOCH_3}$ gegeben, nach welcher supponirt wird, dass 1H der Amidogruppe zur Ergänzung der Carboxylgruppe verwendet werde, wie aus folgender Gleichung erhellt:

$$C_6H_4{}^{COOAg}_{NH_2} + COClCH_3 = C_6H_4{}^{COOH}_{NHCOCH_3} AgCl$$

Da bei einer durch dieselbe Reaction entstandenen Nitroverbindung so etwas nicht möglich ist, so musste die Darstellung einer solchen und die Ueberführung derselben in die Amidoverbindung zu einem positiven Resultate führen, d. h. Aufklärung verschaffen über das Verhalten der Gruppe NH_2. Vf. hat zu diesem Zwecke die Metanitroacetylsäure dargestellt, und zwar nach den Methoden von Gerland und Griess. Diese wurde in das Silbersalz verwandelt und letzteres in einen Ueberschuss von Acetylchlorür eingetragen. Nach vollendeter Reaction wurde das Gemisch in viel Wasser gegossen, von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet, wodurch man schöne Krystalle erhielt, die bei 130—132° schmelzen, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, weniger löslich in kaltem Wasser sind. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer. Es wurden das Blei-, Silber- und Bariumsalz dargestellt und ersteres analysirt. Zur Reduction dieser Metanitrobenzacetylsäure wurde dieselbe in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch man eine Säure erhielt, welche die Zusammensetzung der *Metamidobenzacetylsäure* (der isomeren Hippursäure) besass. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser und scheint nicht unzersetzt zu schmelzen bei 166°. Was die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so können nach dem Vf. der Nitrosäure resp. der Amidosäure nur die Formeln: $C_6H_4{}^{COCH_2COOH}_{NO_2}$ und $C_6H_4{}^{COCH_2COOH}_{NH_2}$ zukommen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 861.)

W. Klobukowsky, Zur Kenntniss der *Rufigallussäure*. Durch Darstellung einer sechsfach acetylirten Rufigallussäure sowie einer Hexäthylrufigallussäure scheint es festgestellt, dass die Rufigallussäure 6 Hydroxylgruppen enthält. Sie ist demnach kein zur Benzolreihe gehörender Körper, sondern ein Anthracenderivat bez. ein Hexoxyanthrachinon. Die von Jaffé und später von Nölting und dem Vf. gegebene Structurformel (1875. 583) hat sich demnach bestätigt. Die Rufigallussäure entsteht demnach aus 2 Mol. Gallussäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser in der Weise, dass die zwei Hydroxyle der Carboxylgruppen sich wechselseitig mit je einem Wasserstoffatome des Kernes vereinigen, während die Hydroxylgruppen desselben unangegriffen bleiben und wirklich ein Hexoxyanthrachinon entsteht:

$$(HO)_3HC_6<^{COOH}_{H} + {}^{H}_{HOOC}>C_6H(OH)_3 = 2H_2O + (HO)_3HC_6<^{CO}_{CO}>C_6H(OH)_3.$$

Die relative Stellung der Hydroxylgruppen in der Rufigallussäure wird so lange unentschieden bleiben müssen, als die Stellungsfrage der Hydroxyle in der Gallussäure noch unerklärt sein wird. In der Hoffnung, dass aus *Protocatechusäure* od. einem Gemenge von *Gal-*

lussäure und *Salicylsäure* durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure der Rufigallussäure analoge Körper entstehen würden, hat Vf. auch diese Säuren in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Protocatechusäure gab nach der Behandlung mit Schwefelsäure nur kleine Mengen eines in Wasser unlöslichen schwarzbraunen Niederschlages. Ein Theil der Gallussäure mit zwei Theilen Salicylsäure wurde mit dem 5—6fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben mit eingesenktem Thermometer allmälig bis auf 115° erhitzt. Diese Lösung zeigte dieselben Farbenreactionen, wie sie bei der Bildung von Rufigallussäure beobachtet werden, es entstand schliesslich eine carmoisinrothe Flüssigkeit. Nach fünfstündigem Erhitzen wurde dieselbe in kaltes Wasser gegossen, wobei ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag entstand. In der Flüssigkeit konnte mit Eisenchlorid keine Gallussäure nachgewiesen werden, es zeigte sich nur schwache violetrothe Färbung, von Spuren Salicylsäure herrührend. Durch Decantation wurde der Niederschlag von der Schwefelsäure befreit, getrocknet und mit durch Essigsäure angesäuertem Alkohol ausgekocht. Der Körper löste sich sehr schwer darin auf. Nach dem Erkalten und schliesslich nach dem Abdestilliren des Alkohols schieden sich rubinrothe mikroskopische Nadeln aus. Sie zeigten die Reactionen der Rufigallussäure; von concentrirter Schwefelsäure wurden sie mit carmoisinrother, von Kali mit prachtvoll indigoblauer Farbe aufgenommen. Etwas über 120° getrocknet, nahm der Körper eine gelblichbraune Farbe an. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den Werthen der Rufigallussäure stimmen. Hätte sich 1 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Gallussäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigt, so hätte man ein Tetraoxyanthrachinon nach der Gleichung: $(C_7H_6O_3 + C_7H_6O_5) - 2H_2O = C_{14}H_8O_6$ erhalten müssen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 880.)

O. N. Witt, *Wechselwirkung von Amiden mit Amidoazokörpern.* Verschiedene Beobachtungen, die Vf. über diese Reaction gemacht hat, namentlich auch in Beziehung auf die Bildung des *Saffranins* (welches sich direct durch Behandlung von Orthoamidoazotoluol mit salzs. Orthotoluidin darstellen lässt), führen ihn zur Aufstellung folgender Sätze: Bei der Einwirkung salzsaurer aromatischer Amine auf Amidoazokörper entstehen stets Farbstoffe, welche zwei ganz verschiedenen Classen angehören. Reagirt nämlich 1 Mol. des einen auf 1 Mol. des anderen, unter Austritt von 1 Mol. Salmiak, so entstehen Körper aus der Classe der *Induline* (Caro); findet aber nur die Abspaltung zweier Mol. Wasserstoff statt (unter gleichzeitiger Reduction eines zweiten Moleküls des Amidoazokörpers), so gehört der entstandene Farbstoff zu den *Saffraninen.* — Vf. giebt hierauf eine Structurformel für das Saffranin. (Ber. Chem Ges. **10.** 873.)

Groves und **Stenhouse,** Beiträge zur Geschichte der *Naphtalinreihe.* 1. *Nitroso-β-Naphtol.* Nachdem die Vff. versucht hatten, diese Substanz nach dem Verfahren von Fuchs (1875. 437. 660) darzustellen und wenig genügende Resultate erhalten hatten, wendeten sie folgende Methode an, nach welcher man eine gute Ausbeute erhalten soll. 1 Thl. reines β-Naphtol wurde in 10 Thln. siedenden Wassers unter Zusatz von 1 Thl. Natronlauge (spec. Gew. 1,323) gelöst, die Lösung abgekühlt u. in 100 Thle. Wasser gegossen. Hiermit mischte man innig eine Lösung, welche 2 Gewichtsthle. einer 15proc. Nitrosylsulphatlösung u. 200 Gewichtstheile Wasser enthielt. Nach 20stündigem Stehen wurde der Niederschlag vom rohen Nitroso-β-Naphtol auf einem leinenen Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Rohproduct wurde zuerst durch Auflösen in 200 Gewichtsthln. Petroleumäther bei 40°, Filtriren und Niederschlagen durch eine alkoholische Lösung von Ammoniak gereinigt; doch erwies sich diese Reinigungsmethode als ungenügend. Es liess sich nicht bestimmt die Gegenwart einer zweiten isomeren Nitrosoverbindung nachweisen. Andere Lösungsmittel waren ebenfalls ungeeignet. Schliesslich erhielten die Vff. den Körper im reinen Zustande, indem sie die alkoholische Lösung desselben durch ein Bariumsalz niederschlugen; der Niederschlag wurde mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zersetzt, gewaschen, wiederum gelöst, niedergeschlagen u. s. f. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt ungefähr das halbe Gewicht des angewandten Naphtols. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_6NO.OH$. Die wasserhaltige Substanz krystallisirt in kleinen glänzenden gelben Nadeln, welche bei gelindem Erhitzen Wasser abgeben und braun werden. Das wasserfreie Product, durch Krystallisation aus Alkohol erhalten, bildet dünne orangerothe Platten oder kurze dicke Prismen, welche bei 109,5° schmelzen. Das Nitro-β-Naphtol ist wenig löslich in Wasser und Petroleumäther, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether, Essigsäure und heissem Alkohol. In kalter conc. Schwefelsäure löst es sich ohne Veränderung, wird aber beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure zersetzt und giebt mit alkalischen Erden grüne Salze. Bei vorsichtiger Behandlung mit verdünnter Salpetersäure entsteht Mononitro-β-Naphtol als blassgelbes krystallinisches Pulver oder orangerothe wasserfreie Tafeln, deren Schmelzp. bei 96° ist. Noch andere Verbindungen wurden durch Einwirkung von Salpetersäure erhalten, doch nicht genauer untersucht. Durch Behandlung der in verdünntem Ammoniak vertheilten Bariumverbindung des Nitroso-β-Naphtols mit Schwefelwasserstoff erhielt man eine Amidoverbindung und durch Auflösen der letzteren in verdünnter Schwefelsäure und Vermischen der Lösung mit einer 10proc. Lösung von Kaliumdichromat wurde *β-Naphtachinon* in Form hellgelber Nadeln erhalten, welche bei 96° schmolzen und deren Analyse

die Formel $C_{10}H_6O_2$ ergab. Dieses Chinon gab mit Jodwasserstoffsäure ein Hydrochinon und wurde durch Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. (Chem. N. **35**. 191.)

A. Rosenstiehl, Untersuchungen über das *Pseudopurpurin*. Vor einiger Zeit (S. 326) hat Vf. gezeigt, dass Pseudopurpurin beim Erhitzen auf 180° Kohlensäure entwickelt und einen Rückstand von Purpurin hinterlässt. Diese Zersetzung führte zu der Formel $C_{15}H_8O_7$. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmten nicht genau mit den berechneten und Vf. hatte die Meinung ausgesprochen, dass diese Differenz vielleicht von der Gegenwart von Purpurin in dem analysirten Producte herrühren möchte. Er bestätigt dies jetzt. Wenn man Pseudopurpurin mit einer Flüssigkeit behandelt, welche in der Wärme Purpurin allein löst, so ist man niemals sicher, ob das letztere in dem Producte präexistirt hat oder ob es durch eine Zersetzung entstanden ist. Da der Gebrauch von Lösungsmitteln hiernach ungeeignet ist, so suchte Vf. durch Färbeversuche die Frage zu entscheiden. Er hat früher gezeigt, dass das Pseudopurpurin die Beizen nur bei Gegenwart von destillirtem Wasser färbt und dass es im Farbebade durch sein Aequivalent von kohlens. Calcium vollständig gefällt wird, während unter denselben Umständen das Färbevermögen des Purpurins ein Maximum erlangt. Indem er sich auf dieses Verhalten stützte, war es leicht darzuthun, dass das nach den Angaben von Schützenberger und Schiffert dargestellte Pseudopurpurin immer Purpurin enthält. Um das Pseudopurpurin den Lösungsmitteln zugänglicher zu machen, verwandelte Vf. dasselbe mittels kohlens. Natriums in das Natriumsalz. Die Lösung dieses letzteren wurde durch eine Säure zersetzt und man erhielt einen sehr fein vertheilten Niederschlag, welcher in kaltem Alkohol vertheilt wurde. Die ersten Portionen desselben sind braun, die folgenden roth: Jene enthalten Purpurin, diese Pseudopurpurin, wie sich aus den Färbeproben ergab. Für 100 Grm. Substanz braucht man ca. 20 Lit. Alkohol. Die Analyse des im Vacuum bei 100° getrockneten Productes stimmt ziemlich gut mit der Formel $C_{15}H_8O_7$ überein, welche der vom Vf. beobachteten Spaltung genau entspricht. Um sich zu überzeugen, dass letztere glatt nach der Gleichung: $C_{15}H_8O_7 = CO_2 + C_{14}H_6O_5$ verläuft, hat Vf. die Verbrennung in zwei Phasen ausgeführt: in der ersten erhitzte man die Röhre, welche die Substanz enthielt, nur auf 180°, während ein langsamer Luftstrom hindurchgeleitet wurde; man erhielt 14,9 p. c. Kohlensäure (ber. 14,6). Die Verbrennung des festen Rückstandes gab dann 65,32 C und 3,12 H, während die Formel $C_{14}H_6O_5$ 65,62 C und 3,12 H verlangt. Der Versuch steht also mit der Formel $C_{15}H_8O_7$, welche Vf. hiernach als sicher festgestellt betrachtet, in vollem Einklang. Dieselbe enthält die Gruppen $C_{13}H_5O_3O_3(COHO)(HO)_3$. Das Pseudopurpurin ist daher eine mit der Salicylsäure zu vergleichende Säure, welche sich auch durch die Einwirkung der Wärme in Kohlensäure und in Phenol spaltet; indessen wollte es nicht gelingen, analog der Darstellung der Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure Pseudopurpurin durch Einwirkung von Kohlensäure auf das alkalische Derivat des Purpurins zu erzeugen. Vf. setzt aber die Versuche nach dieser Richtung hin fort. — In grossen glänzenden Blättern krystallisirt wurde das Pseudopurpurin erhalten, indem man sein Natriumsalz in alkoholisch-wässeriger Lösung der Einwirkung der Luft überliess. Durch Behandlung mit reducirenden Mitteln, sei es in alkalischer oder in schwefels. Lösung, bildet sich ein unbeständiges Additionsproduct, welches die Thonerdebeizen orangegelb färbt. An der Luft geht es allmälig in Pseudopurpurin über; in alkalischer Lösung erfolgt diese Umwandlung rascher. Das Reductionsproduct, welches wegen seiner Veränderlichkeit nicht analysirt werden konnte, besitzt ein gewisses Interesse, weil es vielleicht diejenige Form repräsentirt, unter welcher das Pseudopurpurin in Verbindung mit einer zuckerhaltigen Substanz im Krapp enthalten ist. In der That ist bekannt, dass die Pflanze die Farbstoffe in einer löslichen und wenig gefärbten Verbindungsform enthält. Nur durch längeres Liegen an der Luft, während dessen eine Art Gährung vor sich geht, treten die färbenden Eigenschaften hervor. — Vom praktischen Gesichtspunkte muss darauf hingewiesen werden, dass die Unbeständigkeit des Purpurins als ein glücklicher Umstand zu betrachten ist; denn weder dieses noch das Alizarin für sich würde der Pflanze diese ausserordentliche Wichtigkeit gegeben haben. Das erstere ist ein zu wenig haltbarer Farbstoff und das letztere giebt ein unschönes Roth. Die Erzeugung des Purpurins unter den technischen Bedingungen der Färberei corrigirt zu gleicher Zeit zwei Uebelstände: Das Pseudopurpurin wird durch eine Substanz ersetzt, welche schön rothe Farben giebt und deren Nüance durch Vereinigung mit der des Alizarins das Feuer hervorbringt, wegen dessen jenes Product so geschätzt ist. (C. r. **84**. 1092.)

A. Petit, Ueber die *Eigenschaften des reinen Coniins*. Dasselbe siedet bei 170° (760 Mmtr.), hat das spec. Gew. 0,846 bei 12,0° und das Drehungsvermögen $[\alpha]D = 10,63°$. Durch Alkohol wird das Drehungsvermögen vermindert, jedoch nicht durch Aether, Benzol und Oel. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 337; Ber. Chem. Ges. **10**. 896.)

A. Petit, Ueber das *Pilocarpin*. Dieses von Hardy im Jaborandi entdeckte Alkaloid (1876. 70) hat Vf. dadurch gereinigt, dass er es in Chloroform löste und die Lösung mit verdünnter Salzsäure schüttelte, wobei die Farbstoffe im Chloroform gelöst bleiben, während das Alkaloid in die saure Flüssigkeit übergeht und nach dem Eindampfen farblose Krystalle von salzs. Pilocarpin liefert. Die polarimetrische Untersuchung ergab folgende Zahlen:

$[\alpha]_D = +127^0$ in Chloroformlösung, $= +108^0$ in alkoholischer Lösung und $= +83{,}5^0$ in verdünnter Salzsäurelösung. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 337; Ber. Chem. Ges. **10.** 896.)

5. Physiologische, medicinische und pharmacentische Chemie.

F. Hoppe-Seyler, Ueber *Gährung;* Antwort auf einen Angriff von Traube. Diese Notiz bezieht sich auf eine Stelle der vor Kurzem (S. 327) citirten Arbeit von Traube, welche den Vf. beschuldigt, in seiner Theorie der Gährung auf die von Traube schon im Jahre 1858 aufgestellte Theorie nicht Bezug genommen zu haben, obwohl sie der letzteren auffallend ähnlich sei. Vf. verwahrt sich hiergegen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 693.)

Edger und **Proctor,** Ueber *Esparto-Schlacke.* Die vom Brande eines grossen Lagers von Espartogras herrührende Asche wurde in einem Ziegelofen bis zum Flüssigwerden erhitzt. Die resultirende Schlacke hatte das Aussehen gewöhnlichen dunklen Flaschenglases und enthielt:

Alkalien	10,70
Alkalische Erden	16,75
Oxyde von Eisen, Mangan und Thonerde	4,27
Kieselsäure	64,60

Das Mittel von Analysen mehrerer Arten von dunklen Medicinflaschen war:

Alkalien	10,7
Alkalische Erden	14,4
Oxyde von Eisen, Mangan und Thonerde	5,8
Kieselsäure	66,3

Es ist nicht schwer einzusehen, wie bei einem Brande derartiger Materialien die Entdeckung des Glases gemacht werden mochte. (Ber. Chem. Ges. **10.** 912.)

Beiträge zur chemischen Statik,

von

Ernst Brücke.

Wenn man in eine Eisenchloridlösung Salicylsäure einträgt, so erhält man eine tintenartig dunkle Flüssigkeit von so grosser färbender Kraft, dass schon ein geringer Zusatz destillirtes Wasser purpurviolet färbt. Fügt man zu der concentrirten Flüssigkeit mehr und mehr Salzsäure, so hellt sie sich auf und färbt sich wieder gelb. Dies ist eine bekannte in allen Lehrbüchern beschriebene Erscheinung, die darin ihren Grund hat, dass die Chlorwasserstoffsäure sich des Eisens bemächtigt und nun wieder Eisenchlorid und Salicylsäure neben einander in der Flüssigkeit existiren.

Wenn man die durch Verdünnung erhaltene durchsichtige violette Flüssigkeit ebenso behandelt und die Chlorwasserstoffsäure ganz allmälig und in sehr kleinen Mengen zusetzt, so wird die Farbe bei jedem Zusatze blässer und endlich hat man eine farblose Flüssigkeit vor sich, weil die Menge des gebildeten Eisenchlorides zu gering ist, um dessen färbende Kraft bemerkbar zu machen.

Vf. hat von diesem schrittweisen Farbenwechsel bereits früher eine Anwendung gemacht (Vorschläge in Bezug auf die Verbesserung schlechten oder verdächtigen Trinkwassers durch Kochen. Pol. Notizbl. **31.** 129); ausserdem schien er ihm, da er sich auch mit Schwefelsäure und mit Salpetersäure in ähnlicher Weise hervorbringen lässt, eine günstige Gelegenheit darzubieten, Untersuchungen anzustellen über die relative Verwandtschaft dieser Säuren zum Eisenoxyde, oder, wenn man lieber will, zum Oxydeisen, d. h. zum Eisen in dem Zustande, in welchem es in den Oxydverbindungen enthalten ist.

Behufs dieser Untersuchungen stellte Vf. eine Reihe von Vorversuchen an. Dieselben bezogen sich:

1. Auf den Einfluss der Temperatur.

2. Auf den Einfluss des Wassers, das zur Verdünnung dient.
3. Auf das Verhalten anderer Säuren unter ähnlichen Bedingungen.
4. Auf den Aggregatzustand der färbenden Verbindung.

Vf. wollte sich ein keilförmiges Glasgefäss zur Aufnahme der Lösungen machen lassen, das in einem Wassergefässe mit parallelen Wänden aus farblosem Glase stehen sollte, um mit Hülfe eines bestimmten violetten Probeglases stets diejenige Dicke der Flüssigkeitsschicht aufsuchen zu können, deren Absorption gleich stark war mit derjenigen des Glases; aber es gelang ihm nicht, hinreichend farbloses Tafelglas zu beschaffen, so tadellos wasserhell auch unser Hohlglas ist, und Vf. hat sich dadurch genöthigt gesehen, die messenden Versuche hinaus zu schieben. Indessen haben die Vorversuche Einiges ergeben, was auch unabhängig von den geplanten messenden Versuchen nicht ohne Interesse ist.

I.

Das violette Eisensalicylat besteht nur in Flüssigkeiten, welche gegen sorgfältig bereitetes Lackmuspapier sauer reagiren. Wenn man die saure Reaction nach und nach abstumpft, so tritt ein Punkt ein, in dem die Flüssigkeit ihre violette Farbe verliert und die des Burgunderweines annimmt, während sie gegen Lackmus noch schwach sauer reagirt; ein weiterer sehr geringer Zusatz von Alkali macht sie gelb oder farblos.

Durch Einwirkung von Salicylsäure auf Eisenoxydhydrat wird nur eine burgunderfarbene Flüssigkeit erzielt, die erst noch einer äusserst geringen Menge Salzsäure bedarf, um die charakteristische violette Färbung anzunehmen.

Vf. ging deshalb nicht von einer neutralen Lösung aus, sondern von einer Flüssigkeit, welche dadurch erhalten wurde, dass man in eine verdünnte Eisenchloridlösung so lange Salicylsäure eintrug, bis eine bis zur purpurvioletten oder bis zur Lilafarbe verdünnte Probe weder durch Zusatz von Salicylsäure noch durch Zusatz von Eisenchlorid merklich verändert wurde. Diese tintenartig dunkle Flüssigkeit setzte man in wechselnden Mengen zu destillirtem Wasser, um mit den so erhaltenen Lösungen weitere Versuche anzustellen.

Wenn man durch Verdünnung mit destillirtem Wasser und ohne weiteren Säurezusatz eine im Reagirglase lilafarben erscheinende Flüssigkeit dieser Art herstellt u. sie langsam bis zum Sieden erhitzt, so verliert sie ihre schöne Farbe und erblasst; war sie stärker gefärbt, so dass sie schön purpurviolet erschien, so geht die Zersetzung langsam und unvollständiger von Statten. Nach dem Abkühlen erfolgt sehr langsam eine Anfangs unvollständige, später vollständige Restitution. Zwei Proben einer und derselben Flüssigkeit, von der die eine erhitzt worden war, zeigten noch nach drei Tagen einen Farbenunterschied, nach fünf Tagen aber nicht mehr. Hat man einer solchen Flüssigkeit vorher einen Ueberschuss von Salicylsäure zugesetzt, so kann man sie ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzen.

Versetzt man im Reagirglase eine solche Lösung von schön lebhaft violetter Farbe statt mit Salicylsäure mit sehr wenig Chlorwasserstoffsäure, so dass ihre Farbe nur lichter wird, nicht ganz verblasst, so ändert sich diese nun lilafarbene Flüssigkeit beim Erhitzen zum Sieden wenig: ihre Farbe wird nicht deutlich dunkler, aber auch nicht deutlich blässer, sie nähert sich nur etwas mehr dem Blau.

Vf. hat diese Veränderung in der Richtung zum Blau vielfältig beobachtet u. unabhängig von der Natur der zugesetzten Säure. Beim Erkalten stellt sich die ursprüngliche Farbe wieder her. Die Veränderung hat nichts zu thun mit der Bildung oder Zerstörung von Eisensalicylat, denn sonst müsste die Flüssigkeit dunkler oder heller werden; sie scheint vielmehr auf einer Veränderung im Absorptionsvermögen des Moleküles zu beruhen und das zu sein, was man in neuerer Zeit Metachromatismus genannt hat. Diese Eigenschaft kommt bekanntlich dem doppeltchromsauren Kali zu, das, wenn man es im festen Zustande erhitzt, roth wird. Auch eine Lösung

von doppeltchromsaurem Kali färbt sich beim Erwärmen deutlich tiefer und zwar schon weit unter dem Siedepunkte.

Wenn man eine Eisensalicylatlösung macht, die so tief gefärbt ist, dass sie im Reagirglase nur eben noch durchsichtig erscheint und dann so viel Salzsäure hinzufügt, dass die Farbe bis zum Lila zurückgeht, so verhält sie sich beim Erwärmen wesentlich anders; sie erblasst, wenn sie zum Sieden erhitzt wird. Sie enthält jetzt relativ zur Flüssigkeitsmenge mehr ClH und dieses zersetzt bei der höheren Temperatur mehr Eisensalicylat als bei der Zimmertemperatur. Beim Erkalten stellt sich die Farbe wieder her und zwar vollständig. Vf. hat bei allen Versuchen nicht erhitzte Proben zurückbehalten, um mit denselben zu vergleichen. Auch kann man, um die Restitution mit dem Auge zu verfolgen, das untere Ende des erhitzten Reagirglases in kaltes Wasser einsenken. Dann stellt sich unten die Farbe wieder her, während sie oben noch nicht wieder hergestellt ist.

Wenn man eine Flüssigkeit, die so viel Eisensalicylat enthält, dass sie in einem weiten Reagirglase nicht mehr durchsichtig ist, bis zur Lilafarbe mit Salzsäure versetzt und dann bis zum Sieden erhitzt, so ist der Erfolg derselbe. Wenn man dagegen nur so viel Salzsäure zusetzt, dass die vorher tief violette oder undurchsichtige Flüssigkeit schön purpurviolet wird, so erblasst letztere beim Erhitzen nicht, sie wird nur mehr blau und erscheint dabei oft dunkler, als sie vorher gewesen war.

Wenn man bei analogen Versuchen statt der Salzsäure Schwefelsäure anwendete, ward die Flüssigkeit beim Erhitzen bläulich und etwas dunkler. Beim Erkalten stellte sich die alte Farbe wieder her. Ueber das Bläulichwerden hat Vf. schon früher gesprochen; das Dunklerwerden könnte mit diesem Farbenwechsel als solchem zusammenhängen, es könnte aber auch daher rühren, dass in der That in der heissen Flüssigkeit mehr Eisensalicylat Bestand hatte, als in der kalten. Für letztere Ansicht spricht, dass, wenn die Flüssigkeit von vornherein sehr verdünnt war, nur so viel Eisensalicylat enthielt, dass sie lebhaft violet erschien, und nun durch sehr wenig Schwefelsäure auf Lilafarbe gebracht wurde, beim Erhitzen nur das Blauwerden, aber keine merkliche Verdunkelung eintrat. Beim Erkalten stellt sich stets die alte Farbe her.

Das Blauwerden tritt bei einer derartig verdünnten Lösung auch ein, wenn man statt der Schwefelsäure Salpetersäure anwendet.

War aber die ursprüngliche Lösung concentrirter, tief dunkelviolet oder im weiteren Reagirglase tintenartig undurchsichtig, und wurde dann mittels Salpetersäure auf Lilafarbe gebracht und erhitzt, so wurde sie beim Erwärmen nicht nur blauer, sondern auch so entschieden dunkler, dass man dies nicht mehr von der Veränderung der Farbennüance herleiten konnte, sondern annehmen musste, dass in der heissen Flüssigkeit mehr Eisensalicylat Bestand habe als in der kalten. Beim Erkalten stellte sich die frühere Farbe wieder her.

Phosphorsäure giebt bei gleichem Verfahren kein Resultat, das den vorher erwähnten vergleichbar wäre. Es entfärbt sich zwar die Flüssigkeit wie bei der Anwendung der Chlorwasserstoffsäure, aber zugleich trübt sie sich und es scheidet sich phosphorsaures Eisenoxyd in Flocken ab. Nach der Abkühlung färbt sich die Flüssigkeit wieder und nach längerem Stehen löst sich der Niederschlag theilweise, selten vollständig wieder auf. Letzteres geschieht nur, wenn eine nicht erhitzte Probe derselben Flüssigkeit tagelang vollkommen klar bleibt. Meistens trübt sich auch die nicht erhitzte Flüssigkeit bei längerem Stehen durch Ausscheiden von phosphorsaurem Eisenoxyde.

Man nimmt gewöhnlich an, dass die Affinitätsenergie der Säure sich mit der Temperatur in der Weise ändere, dass bei steigender Temperatur die flüchtigere die relativ schwächere wird, und damit stimmen auch die empirischen Gesetze überein, nach denen z. B. die Salzsäure von der Schwefelsäure und die Schwefelsäure von

der Phosphorsäure aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird, wie dies ALEXANDER MÜLLER noch neuerlich in seiner Abhandlung „Studien über Affinität in Eisenchloridlösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes" auseinander gesetzt hat (Pogg. Ann., Ergänzbd. 6. 265). Wenn man von der Vorstellung ausging, dass sich diese Regel unter allen Umständen geltend machen müsse, so konnte man das Resultat der vorstehenden Versuche nicht erwarten.

Es scheint zunächst, dass man annehmen müsse, die Wärme habe unabhängig von der Schwächung, die sie durch die Annäherung an den Siedepunkt hervorbringt, noch einen anderen, specifischen, bei verschiedenen Säuren verschiedenen Einfluss, der jenen ersteren compensiren und übercompensiren kann. Obgleich sich nun diese Annahme nicht a priori zurückweisen lässt, so scheint sie doch durch die bisher bekannten Thatsachen nicht unumgänglich nöthig zu sein. Man muss berücksichtigen, dass es sich hier nicht blos um die relative Anziehung zwischen der Salicylsäure und dem Eisenoxyde, und der Mineralsäure und dem Eisenoxyde handelt, sondern dass es sich auch handelt um die Anziehung, welche das Wasser auf beide ausübt. Wir werden im folgenden Abschnitte sehen, dass die Wirkung dieser Anziehung eine sehr deutliche ist, und dass wir uns einen Theil der Affinität der Säure als durch das Wasser gebunden denken müssen. Es kommt also von ihrer Affinität jedes Mal nur ein Rest zur Wirkung. Wir können uns demnach denken, dass z. B. bei der Salzsäure dieser Rest bei steigender Temperatur, obgleich die gesammte Affinitätsenergie abnimmt, wächst, weil das Wasser den Antheil, den es gebunden hielt, theilweise freigiebt. Dieses Wachsen des Restes kann dann die Zersetzung des Eisensalicylates bewirken.

Wenn diese Zersetzung unter gleichen Umständen bei der Anwendung von Schwefelsäure und von Salpetersäure nicht beobachtet wird, so würde dies eben dahin erklärt werden, dass sich hier keine solche Differenz zu Gunsten der Mineralsäure gegenüber der Salicylsäure erzeugt, weil hier das Wasser bei steigender Temperatur weniger von der gebundenen Affinität freigiebt.

Schliesslich ist es auch noch möglich, dass nicht nur die Siedetemperaturen der verwendeten Säuren und des Wassers, sondern auch die Dissociationstemperatur der in Action tretenden, der werdenden und der zu lösenden Verbindungen in Betracht kommt.

Als eine besonders auffällige Erscheinung ist es zu betrachten, dass erst alles Salicylat bis auf einen kleinen Rest durch Salzsäure zersetzt sein muss, damit dieser Rest durch Erwärmen zerstört wird, dass, wenn dieser Rest eine gewisse Grösse hat, nicht nur keine vollständige Zersetzung, sondern anscheinend überhaupt keine weitere Zersetzung eintritt.

Man könnte auf den Gedanken kommen, dass es sich hier um einen Act von chemischer Trägheit handelt, dass vielleicht in der lilafarbenen Lösung die vollständige Zersetzung mit der Zeit auch ohne Erwärmung zu Stande gekommen wäre; aber diese Ansicht ist ausgeschlossen dadurch, dass sich beim Erkalten die ursprüngliche Farbe vollständig wieder herstellt.

Eine andere Erklärung könnte dahin gehen, dass man annimmt, es finde auch in der weniger durch Salzsäure entfärbten Lösung eine weitere Zersetzung beim Erwärmen Statt, und ebenso in den durch Schwefel- oder Salpetersäure blässer gemachten Lösungen; diese weitere Zersetzung werde nur dadurch verdeckt, dass das Eisensalicylat als solches vermöge seines Metachromatismus beim Erwärmen nicht nur blauer, sondern auch um so viel dunkler wird, dass die erwärmte Flüssigkeit dunkler erscheinen kann, wenngleich in ihr weniger Eisensalicylat enthalten ist, als in der kalten.

In Rücksicht auf die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung stellt dies Vf. ganz entschieden in Abrede, denn hier ist die Färbung nicht nur dunkler, sondern auch

viel gesättigter. Wenn man sich die Farben in Acquarell aus Blau und Roth gemischt denkt, so würde man, um die Farbe der erhitzten Flüssigkeit darzustellen, nicht nur mehr Blau, sondern auch mehr Roth gebraucht haben als für die Farbe der kalten Flüssigkeit. Aber auch für die mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Flüssigkeiten scheint eine solche Erklärung unhaltbar zu sein. Vf. fügte zu einer conc. Lösung von reiner Salicylsäure nur so viel von der Mutterflüssigkeit, dass jene Lilafarbe entstand, von der er gewöhnlich auszugehen pflegte. Hier war kein weiteres Chlor in der Flüssigkeit als dasjenige, welches ursprünglich im Eisenchloride enthalten war; hier hätte sich also jenes Dunkelwerden beim Erhitzen in der auffälligsten Weise zeigen müssen: das war durchaus nicht der Fall, die Flüssigkeit wurde blauer, aber ihre Farbe nicht gesättigter und nur äusserst wenig dunkler.

Man ist also auf die von vorn herein unwahrscheinliche Annahme zurückgewiesen, dass die Temperaturerhöhung qualitativ verschieden wirke auf die Affinitätsenergie der Chlorwasserstoffsäure, je nach der relativen Menge, in der sie vorhanden ist. Man muss sich freilich vergegenwärtigen, dass die Menge von Salicylat, welche in der lilafarbenen Flüssigkeit beim Erwärmen zersetzt wird, eine äusserst geringe ist, dass ferner bei gleichmässiger Wirkung der Temperatur auf die Affinitätsenergie der Salzsäure in der purpurfarbenen Lösung beim Erwärmen zwar auch Eisensalicycat zersetzt werden müsste, aber bei der geringeren Menge von Chlorwasserstoffsäure noch weniger als in der lilafarbenen, ferner dass dieser geringe Verlust ganz verdeckt werden könnte, wenn der Metachromatismus sich etwa in der salzsauren Lösung stärker geltend machte als in der salicylsauren. Zu letzterer Annahme ist indessen bis jetzt keinerlei Grund vorhanden, sie würde eben nur willkürlich behufs der Erklärung unserer Erscheinung gemacht werden.

Auf alle Fälle würde der auffallende Gegensatz zwischen dem Verhalten der Chlorwasserstoffsäure und dem der Salpetersäure nicht nur bestehen bleiben, sondern noch verschärft werden.

II.

Es war vorherzusehen, dass die Menge des Wassers einen Einfluss haben würde auf das Verhältniss, in welchem sich das Eisen zwischen der Salicylsäure und der gleichzeitig mit ihr in Action tretenden Säure vertheilt. Es hat sich bei den mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure angestellten Versuchen stets gezeigt, dass bei Wasserzusatz die Mineralsäure an bindender Kraft einbüsst, so dass die Menge des Eisensalicylates zunimmt.

Wenn man eine tiefviolette Eisensalicylatlösung mittels einer der genannten drei Säuren auf Lilafarbe bringt u. dann aus Wasser und etwas Eisensalicylatlösung ohne weiteren Säurezusatz eine gleiche Quantität einer gleich blassen Flüssigkeit mischt, ferner beide Flüssigkeiten mit gleichen Wassermengen verdünnt, so verblasst die letztere derselben der Verdünnung entsprechend, wohingegen die erstere bei der Verdünnung entweder gar nichts oder doch nur unverhältnissmässig wenig an Farbe verliert. Wie man leicht einsieht, ist dieser Erfolg nur dadurch möglich, dass in ihr, nachdem sie verdünnt worden war, mehr Eisensalicylat existirte als vor der Verdünnung.

Aehnliches bemerkt man auch bei Anwendung von Phosphorsäure. Wenn man eine tintenartig undurchsichtige Lösung (Vf. verwendete dazu seine Mutterflüssigkeit) von Eisensalicylat durch Zusatz von gewöhnlicher dreibasischer Phosphorsäure auf Lilafarbe bringt und dann in kleinen Portionen Wasser zusetzt, so ändert sich die Farbe Anfangs gar nicht, es entsteht also Anfangs neues Salicylat im Verhältnisse der Volumvermehrung. Erst bei weiterem Wasserzusatze tritt Verblassen ein.

Man kann wohl sagen, dass diese Erfolge zu erwarten waren, dass es von vorn

herein wahrscheinlich war, dass das Wasser mehr von der Anziehungskraft der starken Mineralsäuren binden werde, als von der der schwächeren Salicylsäure; aber es knüpfen sich an diese Thatsache Erscheinungen, die, wenn sie auch leicht erklärlich sind, doch auf den ersten Anblick etwas Ueberraschendes haben.

Wenn Vf. die tintenartig undurchsichtige Mutterflüssigkeit, die er zum Mischen seiner Lösungen benutzte, mittels Salzsäure auf Lilafarbe brachte (sie erschien dabei mehr röthlich, als verdünntere Lösungen, weil sich schon das Gelb des Eisenchlorides so weit geltend machte, dass es einen Theil des Blau wegnahm) und nun mit destillirtem Wasser* verdünnte, so wurde die Farbe Anfangs nicht nur nicht lichter, sondern dunkler, gesättigter, dann blieb sie bei weiterem Verdünnen stationär und dann erst wurde sie bei noch weiterem Verdünnen blässer.

Vf. stellte den Versuch noch in anderer Weise an. Er setzte zu der erwähnten Mutterflüssigkeit so viel Salzsäure, dass sie nicht mehr lilafarben oder röthlich, sondern eben gelb war von Eisenchlorid, indem er den letzten Rest von Eisensalicylat vorsichtig zersetzt hatte. Wenn man nun etwas von dieser gelben Flüssigkeit unter destillirtes Wasser goss, so wurde dasselbe schön violet, indem sich nun in der verdünnteren Flüssigkeit das Salicylat sofort wieder herstellte.

III.

Vf. hat in ähnlicher Weise, wie er das Verhalten der drei oben erwähnten Mineralsäuren untersucht hat, auch einige organische Säuren untersucht, die Resultate aber von denen, welche er mit Mineralsäure erhalten hat, getrennt.

Wer auf Weiske's Vorschlag versucht hat, das Eisensalicylat als Indicator beim Titriren zu benutzen, wird gewiss gefunden haben, dass dasselbe zwar für das Titriren von Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure vortreffliche Dienste leistet, dass sich aber damit keine Oxalsäure, keine Weinsäure, keine Citronensäure, keine Essigsäure etc. titriren lässt. Wenn einmal so viel von diesen Säuren zugesetzt ist, dass die Farbe des Salicylates zerstört ist, so lässt sie sich durch noch so vorsichtiges Abstumpfen der Säuren mittels Alkalien nicht wieder herstellen.

Vf. findet für diese Erscheinung nur eine Erklärung, nämlich die, dass die Anziehung zwischen diesen Säuren u. den Alkalien relativ zur Anziehung der ersteren zum Eisen und relativ zur Anziehung der Salicylsäure zu den Alkalien zu schwach ist; die Salicylsäure sättigt sich mit einem Theile des zugesetzten Alkalis, das Eisen bleibt bei der anderen Säure, und durch das weiter zugesetzte Alkali wird nur deren freier Rest gesättigt, kein Eisensalz zersetzt, so lange die untere Grenze der sauren Reaction noch nicht überschritten ist.

Sobald man aber bei dieser ankommt, sind die Bedingungen für die Existenz des violetten Eisensalicylates überhaupt nicht mehr vorhanden.

Vf. geht jetzt zu den einzelnen Säuren über.

Oxalsäure. — Wenn man eine tief violet gefärbte bis tintenartig undurchsichtige Lösung von Eisensalicylat mittels Oxalsäure auf Lilafarbe bringt und erhitzt, so verändert sie sich fast gar nicht, man bemerkt nur, dass sich ihre Farbe etwas dem Blau nähert, wie dies auch bei anderen Säuren bereits erwähnt worden ist.

Wenn man zu einer tintenartig undurchsichtigen Lösung von Eisensalicylat so viel Oxalsäure setzt, dass sie ihre specifische Farbe vollständig verliert und dann Wasser hinzufügt, so stellt sich die Farbe nicht wieder her; wenn man aber nur so viel Oxalsäure zugesetzt hat, dass die Flüssigkeit gelbroth erschien durch die Mischung der Farben des Salicylates und des Oxalates, und dann mit Wasser verdünnt, so

---

* Vf. bemerkt, dass sämmtliche Versuche mit ammoniakalischem destillirten Wasser angestellt wurden, dadurch gewonnen, dass dem zu destillirenden Wasser Weinsäure zugesetzt war. Vergl. E. Brücke, über die Quellen des Ammoniaks im destillirten Wasser, Chem. Centralbl. 1876. 99.

kommt die Farbe des Salicylates wieder mehr zur Geltung; es scheint sich dann eine geringe Menge des letzteren auf Kosten des Oxalates zu bilden.

Weinsäure. — Wenn eine tintenartig undurchsichtige Lösung des Eisensalicylates durch Zusatz von Weinsäure auf Lilafarbe gebracht ist, so entfärbt sie sich, wenn sie zum Sieden erhitzt wird.

War die ursprüngliche Lösung zwar tief violet, aber auch in einem weiteren Reagirglase noch nicht undurchsichtig, so dass eine sehr geringe Menge von Weinsäure genügte, um sie auf Lilafarbe zu bringen, so erblasste die so erhaltene Lösung beim Erhitzen nur unvollständig und ihre Farbe näherte sich etwas dem Blau. Beim Erkalten stellte sich die Farbe stets prompt wieder her.

War die ursprüngliche Lösung tintenartig undurchsichtig u. wurde nur so viel Weinsäure zugesetzt, dass sie durchsichtig wurde und schön purpurfarben erschien, so war das Erblassen auch nur unvollständig; die Flüssigkeit wurde lichter u. bräunlich, weil die gelbe Farbe des weinsauren Eisenoxydes gleichzeitig mit der nun blauvioletten des Restes von Eisensalicylat zur Wirkung kam.

Wenn man eine tintenartig undurchsichtige Lösung von Eisensalicylat mit Weinsäure so weit versetzt, dass die specifische Farbe ganz oder nahezu verschwindet, so lässt sich die letztere durch Wasserzusatz nicht wieder herstellen.

Citronensäure. — Die Citronensäure verhält sich wie die Weinsäure. Selbst Lösungen von solcher Verdünnung, dass sie, wäre der Versuch mit Weinsäure angestellt worden, nur unvollständig erblasst wären, erblassten hier noch vollständig. Wenn man dagegen concentrirteren Lösungen nur so viel Citronensäure zusetzte, dass sie schön purpurfarben wurden, so blieb beim Erhitzen ein Rest von Farbe zurück. Letztere hatte dann wie bei der Weinsäure etwas Bräunliches wegen der starken gelben Färbung des citronensauren Eisenoxydes.

Bernsteinsäure. — Die Bernsteinsäure verhält sich auch wie die Weinsäure. Es schwindet die specifische Farbe der Flüssigkeit beim Erhitzen, und zwar um so vollständiger, je dunkler die ursprüngliche Flüssigkeit war, je mehr Säure man also hatte zusetzen müssen, um sie auf Lilafarbe zu bringen.

Auffallend ist die grosse Säuremenge, die hier nöthig ist, das Eisensalicylat zu zersetzen im Vergleiche zu den geringen Mengen, welche man von der Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure bedarf. Die Anziehung der Bernsteinsäure zum Eisen ist also an sich eine relativ geringe, und wenn man letzteres aus seinen Lösungen durch bernsteinsaure Alkalien vollständig ausfällen kann, so beruht dies nur auf der Unlöslichkeit des entstehenden Niederschlages, auf dem schon von Berthollet auseinandergesetzten Vorgange, indem das Unlöslichgewordene ausser Action tritt, eine neue Vertheilung eintritt, bei der die entstehende Verbindung wieder als unlöslich austritt, und so fort, bis nichts mehr von dem zu fällenden Körper in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Wenn man nur so viel Bernsteinsäure zugesetzt hat, dass die dunkle Flüssigkeit schön purpurfarben durchsichtig geworden ist, so ist die Entfärbung beim Erhitzen sehr unvollständig. Die Flüssigkeit wird lichter und mehr blau.

Essigsäure. — Wenn man eine Lösung von Eisensalicylat mittels Essigsäure auf Lilafarbe bringt und sie erhitzt, so schwindet die specifische Farbe und stellt sich beim Erkalten wieder her. Hierin verhält sich die Essigsäure im Wesentlichen wie die Weinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure, nur muss hinzugefügt werden, dass die Menge der Säure, die zur Zersetzung des Salicylates nöthig ist, sehr bedeutend ist. Vf. hat bis jetzt keine messenden Versuche angestellt, aber die Unterschiede sind so auffallend, dass sie ohne Weiteres aus den Mengen von Kali- oder Natronlösung, die man zum Neutralisiren verbraucht, ersichtlich sind.

Wenn man nur so viel Essigsäure zugesetzt hat, dass die vorher dunkle Flüssigkeit durchsichtig und schön purpurfarben wird, so ist die Entfärbung, welche beim Erhitzen eintritt, unvollständig.

Wenn man eine tintenartig undurchsichtige Lösung von Eisensalicylat mit so viel Essigsäure versetzt, dass die specifische Farbe verschwindet und an ihre Stelle die zwiebelrothe des essigsauren Eisenoxydes tritt, und dann mit Wasser verdünnt, so stellt sich die specifische Farbe wieder her, es wird also wieder Eisensalicylat gebildet auf Kosten von essigsaurem Eisenoxyd, indem das Wasser einen Theil der Anziehung der Essigsäure bindet. Die Essigsäure verhält sich hier verschieden von den früher besprochenen organischen Säuren und schliesst sich dem Verhalten der Chlorwasserstoffsäure an.

Ameisensäure. — Wenn man eine Lösung von Eisensalicylat durch Zusatz von Ameisensäure auf Lilafarbe bringt und dann erhitzt, so wird ihre Farbe weder merklich dunkler noch merklich heller, sie nähert sich nur mehr dem Blau. Das Verhalten der Ameisensäure gleicht hierin dem der Oxalsäure und weicht ab von dem der Essigsäure, der Weinsäure, Citronen- u. Bernsteinsäure.

Wenn man einer tintenartig undurchsichtigen Lösung von Eisensalicylat so viel Ameisensäure zusetzt, dass sie mit Lilafarbe durchsichtig ist, und sie dann mit Wasser verdünnt, so wird dadurch ihre Farbe Anfangs nicht verändert. Erst wenn man mehr und mehr Wasser zusetzt, so wird sie heller. Es geht hieraus hervor, dass auch bei der Ameisensäure ebenso wie bei der Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefels. und Essigsäure durch das Wasser ein Theil der Anziehung gebunden wird, die Wirkung ist nur weniger energisch.

Abweichend von allen bisher besprochenen organischen Säuren verhält sich die Ameisensäure darin, dass die Farbe, welche durch ihre Wirkung zum Verschwinden gebracht ist, durch Alkalien theilweise wieder hervorgebracht werden kann. Eine Restitution findet unzweifelhaft Statt, nur keine so vollständige wie bei der Salzs., Schwefelsäure und Salpetersäure.

Da die Menge der Ameisensäure, welche man braucht, um das Eisensalicylat zu zersetzen, sehr gross ist und mithin sehr gross auch die Menge der Kalilösung, welche man zum Neutralisiren braucht, so glaubte Vf. Anfangs, er möchte es nur mit der Wirkung des Wassers zu thun haben, aber dem war nicht so. Er maass zwei gleiche Mengen von einer mittels Ameisensäure relativ entfärbten Lösung von Eisensalicylat ab. Zu der einen setzte er so viel Kalilösung, dass der grösste Theil der freien Säure getilgt war, zu der anderen ebenso viel destillirtes Wasser. Die erstere hatte bedeutend an Farbe zugenommen, die letztere hatte etwas an Farbe verloren.

Es ist lehrreich, denselben Versuch und ganz in derselben Weise mit Essigsäure anzustellen. Dann findet die Restitution in der mit Wasser versetzten Portion Statt, während die mit Kali versetzte nichts von einer solchen bemerken lässt.

Man sieht schon an diesen wenigen Beispielen, wie verschieden sich bei verschiedenen Säuren und bei verschiedenen Temperaturen die Resultate gestalten, die aus den vier Momenten hervorgehen: Anziehung der Salicylsäure zum Eisen, Anziehung der zweiten Säure zum Eisen, Anziehung der Salicylsäure zum Wasser, Anziehung der zweiten Säure zum Wasser. Wahrscheinlich hat man es noch mit einem fünften Moment zu thun, Anziehung der beiden Säuren auf einander, vielleicht mit einem sechsten, Anziehung des Wassers auf die übertretende Eisenverbindung.

IV.

Das tintenartige Ansehen einer weniger verdünnten Lösung von Eisensalicylat, die starke Lichtabsorption und die grosse färbende Kraft könnten zu dem Verdachte Veranlassung geben, dass die Verbindung vielleicht gar nicht im Wasser gelöst, sondern nur in sehr fein vertheiltem Zustande darin nthalten sei. Hieraus würde ein Einwand erwachsen gegen die Anwendung derselben zu statisch-chemischen Untersuchungen.

Der Verdacht erweist sich indessen als nicht begründet. Vf. hat durchsichtige Lösungen von verschiedener Concentration durch eine Reihe von Wochen in Cylindergläsern stehen lassen, aber kein Absetzen wahrgenommen. Die Flüssigkeiten blieben immer in ihrem oberen und in ihrem unteren Theile ganz gleich gefärbt.

Bei der offenen Diffusion gegen Wasser in zwei ineinander gesetzten Gefässen nach Graham's Methode diffundirte die Verbindung langsam aber stetig und das Diffundirte blieb gleichmässig im Wasser vertheilt, ohne sich irgendwie abzusetzen oder an das Gefäss anzulegen. Die Diffusion durch Schweinsblase ging gleichfalls ganz wie bei wahren Lösungen von Statten. Der Austausch gegen Salzwasser und der Austausch der dadurch salzig gewordenen Salicylatlösung gegen destillirtes Wasser erfolgten mit gleicher Regelmässigkeit; stets trat die gefärbte Substanz in grosser Menge in die farblose Flüssigkeit über. Das Salzwasser wurde hier angewendet, um die Diffusion zu beschleunigen. Selbst stark gefärbte Lösungen enthalten nur geringe Mengen des gelösten Körpers und somit würden ohne den Salzzusatz auch die Kräfte, welche die Diffusion in Gang setzen sollen, gering gewesen sein, während Vf. einen schnelleren Fortgang wünschte, als er ihn bei der freien Diffusion beobachtet hatte, da sich die Verbindung theilweise in der Membran zersetzte und es sich nur darum handelte, zu zeigen, dass die Membran als poröser Körper kein Hinderniss für den Uebertritt des Eisensalicylates darbiete.

Vf. hat versucht, die Verbindung aus essigsaurem Eisenoxyde und Salicylsäure krystallisirt darzustellen, indem er die dunkelviolette Lösung sehr langsam verdunsten liess, aber es trat immer Zersetzung ein. Es krystallisirte Salicylsäure in kleinen Krystallen heraus, die mit einer amorphen flohbraunen Eisenverbindung bedeckt waren. Bei Zusatz von Wasser löste sich der so beschaffene Rückstand wieder zu einer schön violetten Flüssigkeit.

Bei dem Versuche statt des essigsauren Eisenoxydes anfeisensaures anzuwenden war man nicht glücklicher.

Farsky (Sitzungsber. der Wien. Akad. **74.** 2. Abth. 58; C.-Bl. 1877. 148) schreibt dem in Rede stehenden, in Lösungen violetten Eisensalicylate die Zusammensetzung $Fe_2.O_2.(C_7H_5O_2)_3 + 2aq$ zu. (Sitzungsber. d. Wien. Acad. **75.** 2. Abtheil. Aprilhft. 1877; vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Gewinnung von Kupfer aus verschiedenen Mutterlaugen, von G. F. Bousfield. (Engl. Patent.). Das Metall wird durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und das zur Darstellung dieses Gases erforderliche Schwefeleisen wird durch Erhitzen von Schwefelkies mit altem Eisen gewonnen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 414.)

Prüfung des Weines auf Fuchsin, von P. Yvon. Man schüttelt 25 bis 30 C.-C. Wein mit 1 bis 2 Grm. Beinschwarz (es ist nicht nothwendig, so viel davon zu nehmen, dass der Wein vollständig entfärbt wird), bringt das Ganze in einen Trichter, dessen Abflussröhre mit Asbest verstopft ist, wäscht mit ein wenig Wasser nach und giesst, nachdem dies abgetropft ist, verdünnten Weingeist oder Branntwein auf die Kohle. Bei Gegenwart von Fuchsin läuft nun der Weingeist mehr oder weniger roth gefärbt ab. Der Weingeist vermag nämlich nicht der Kohle den natürlichen Weinfarbstoff zu entziehen, nimmt dagegen das Fuchsin daraus leicht auf. Die Empfindlichkeit dieser Probe ist sehr gross, der Weingeist färbt sich tief kirschroth, wenn der Wein pr. Liter 0,02 Grm. Fuchsin enthält, und bei 0,002 Grm. erscheint er noch deutlich roth. (Ztschr. d. allg. österr. Ap.-V.; Pharm Centralh. **18.** 116.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 29. **Chemisches Central-Blatt.** 18. Juli 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Mendelejeff, Ueber die *lebendige Kraft der Moleküle.* Vf. zieht aus den gegenwärtigen Kenntnissen über die Gase und Dämpfe den Schluss, dass die lebendige Kraft der Moleküle eine constante Grösse ist, welche weder von der Zusammensetzung noch vom spec. Gewichte und Drucke abhängt und nur mit der Temperatur wechselt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 975.)

G. Quincke, Ueber die *Cohäsion von Salzlösungen.* (Pogg. Ann. **160**. 560.)

P. Glatzel, Neue Versuche über die *Ausdehnung von Körpern durch die Wärme.* (Pogg. Ann. **160**. 497.)

F. Zöllner, Ueber die Einwendungen von Clausius gegen das *Weber'sche Gesetz.* (Pogg. Ann. **160**. 514.)

W. Holtz, Ueber *Schichtung des elektrischen Lichtes in Geissler'schen Röhren* bei Einschaltung einer Flamme und einiger anderen Widerstände. (Pogg. Ann. **160**. 555.)

P. Riess, Ueber die *Erregung von Elektricität durch gleitende Reibung.* (Poggend. Ann. **160**. 586.)

E. Edlund, Bemerkungen zu dem Aufsatze von Neumann über die *Anzahl der elektrischen Materien.* (Pogg. Ann. **160**. 617.)

Th. Petruscheffsky, Ueber *normales Magnetisiren.* (Pogg. Ann. **160**. 537.)

F. Zöllner, Ueber die *unipolare Induction eines Solenoides.* (Pogg. Ann. **160**. 604.)

3. Anorganische Chemie.

J. B. Hannay, *Prüfung von Substanzen durch die „Zeitmethode".* Vf. fand, dass wasserhaltige Salze beim Erhitzen ihr Wasser periodenweise bald schneller bald langsamer abgeben, woraus er schliesst, dass sich hier successive verschiedene Hydrate bilden. Schwefelsaure Magnesia z. B. verliert beim Erhitzen auf 100° in 5 Minuten 8,36 p. c. = $MgSO_4,6H_2O$; dann dauert die Wasserabgabe ziemlich regelmässig 45 Minuten lang, wonach der Verlust 29—30 p. c. beträgt = $MgSO_4,3H_2O$; hierauf bleibt nach 10 Minuten $MgSO_4,2H_2O$, und endlich wird ziemlich langsam noch $1H_2O$ abgegeben, wonach $MgSO_4H_2O$ zurückbleibt. Aehnlich verhielten sich Zink- und Eisensulphat, Chlorcalcium u. Chlorstrontium. (Chem. N. **35**. 215.)

W. Ramsay, *Entwässerung von Hydraten nach der „Zeitmethode."* Vf. hat nach der in der vorstehenden Notiz mitgetheilten Methode die Hydrate des Aluminiums, Eisens und Bleies untersucht. (Chem. N. **35**. 215.)

Gerber, Ueber ein allgemeines Verfahren zur *Darstellung von dem Eisenchromit analogen Verbindungen.* Der Eisenchromit, Cr_2O_3FeO, wurde zuerst künstlich von Ebelmen dargestellt. Die Methode, deren sich der Genannte dazu bediente, ist langwierig und unbequem. Sie besteht darin, Chromoxyd und Eisenoxydul dadurch zu verbinden, dass man sie beide in geschmolzener Chromsäure löst; das Gemenge muss mehrere Tage lang in

einem Porcellanofen erhitzt werden. Auf diese Weise gelang es Ebelmen, nicht nur den Eisenchromit, sondern auch die entsprechenden Verbindungen des Mangans, Magnesiums und Zinks darzustellen. Indem Vf. in einem Tiegel ein wasserfreies Metallchlorid mit Kaliumdichromat erhitzte, erhielt er auf einfacherem Wege dieselben Verbindungen:

$$R''Cl_2 + K_2Cr_2O_7 = 2KCl + Cr_2O_3R''O + 3O.$$

Die erhaltene Masse wurde mit siedendem Wasser gewaschen und mit Salzsäure behandelt um die kleinen Mengen von Metalloxyd zu entfernen, welche der Verbindung entgangen waren. Auf diesem Wege gewann er die Chromite des Calciums, Bariums, Magnesiums, Eisens, Zinks und Kupfers, welche alle von der gleichen Zusammensetzung $Cr_2O_3R''O$ sind. Vf. giebt die Zusammensetzung und Eigenschaften derselben näher an. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 435.)

L. F. Nilson, Ueber *Chloroplatinite.* (J. pr. Chem. [N. F.] **15.** 261; C.-Bl. 1877. 274.)

L. F. Nilson, Ueber eine *neue Platonitrosylsäure.* Durch Zerlegung einer Lösung von Bariumplatonitrit mit Schwefelsäure erhielt J. Lang eine Verbindung, welche er für „saures salpetrigsaures Platinoxydul", d. h. für die freie Säure der Platonitrite oder *Platotetranitrosylsäure*, $H_2.4NO_2.Pt$, hielt. Vf. hat den Versuch wiederholt und eine Verbindung erhalten, der er die Formel $H_4.8NO_2.Pt_2O + 2H_2O$ giebt. Er nennt sie *Triplatooctonitrosylsäure* und lässt sie aus der Platotetranitrosylsäure nach der Gleichung

$$3[H_2.4NO_2.Pt] = H_4.8NO_2.Pt_2O + 2[H.O.NO] + N_2O_3$$

entstehen. Das Kaliumsalz wurde analysirt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 934.)

L. F. Nilson, Ueber *Einwirkung von Jod und Alkohol auf Platonitrite.* Hierbei entstehen Verbindungen von der Formel $R'_2.4NO_2.PtJ_2$ und $R''.4NO_2.PtJ_2$, von denen Vf. das Kalium-, Barium- und Silbersalz dargestellt hat. Für die Entstehung des ersteren wird die Gleichung

$$K_2.4NO_2.Pt + J_2 + 3C_2H_6O = K_2.N_2O_4J_2.Pt + C_2H_4O + 2[C_2H_5.O.NO] + 2H_2O.$$

gegeben. Dass dabei Aldehyd ohne Ausscheidung von metallischem Platin auftreten kann, zeigt, mit welcher ausserordentlichen Stärke Stickstoff u. Platin einander gebunden haben. Das Radical der neuen Salze dürfte man in Uebereinstimmung mit der Benennung, die Vf. den in Rede stehenden Verbindungen bereits gegeben hat, *Platodijododinitrosyl* und die Salze *Platojodonitrite* nennen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 930.)

G. Bischof, Ueber die *Corrosion von Blei durch das Wasser der New River-Company.* (J. Chem. Soc. 1877. **1.** (**31.**) 428; C.-Bl. 1877. 178.)

M. M. P. Muir, Ueber *Wismuthverbindungen:* 6. Theil (vgl. S. 313. 392.) Wismuthsuboxyd, Bi_2O_2, Wismuthoxychlorid, $Bi_3Cl_3O_2$ oder $Bi_4Cl_4O_3$, Wismuthoxybromid, $Bi_8Br_6O_{15}$, Wismuthsulphochlorid, $BiSCl$. (Chem. N. **35.** 216.)

4. Organische Chemie.

Lorin, *Entwässerte Oxalsäure als Mittel zur Charakterisirung mehratomiger Alkohole; chemische Function des Inosits.* Vf. hat früher (1875. 597; 1876. 36) die Einwirkung der wasserfreien Oxalsäure auf Glycerin, Glykol, Erythrit und Mannit beschrieben; die hierbei eintretenden Erscheinungen der Aetherification waren ähnlich wie die durch die gewöhnliche Säure bewirkten, doch mit dem Unterschiede, dass die dabei auftretende Ameisensäure bald einen hohen Grad von Concentration (bis 98 p. c.) erlangte und dass die Aetherification in Folge secundärer Reactionen nicht von unbegrenzter Dauer war. Weiter wurde vom Vf. der Gegenstand unter dem Titel „Darstellung von Kohlenoxyd und Erkennungsmittel für mehratomige Alkohole" (1876. 340) entwickelt, und die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung davon. — *Dulcit.* Um das Formin hiervon zu erhalten, wurden 43 Grm. Dulcit allmälig mit gewöhnlicher Oxalsäure versetzt. Hierbei erhielt man Ameisensäure in folgenden Concentrationen: 23, 37, 46, 48, 56,5 und die dabei auftretende Kohlensäure war völlig rein. Im Ganzen wurden 740 Grm. Säure zu 51,6 dargestellt. Bei einem anderen Versuche mit 1 Aeq. Dulcit unter Zusatz von 5 Aeq. gewöhnlicher Säure erfolgte die Zersetzung bei 85°. 3,780 Kgrm. Oxalsäure lieferten 2,232 Kgrm. Ameisensäure von 48,6 p. c., welche 1,085 Kgrm. wasserfreie Ameisensäure enthielten. Versuche mit Mannit, welche unter genau denselben Bedingungen ausgeführt wurden, ergaben immer eine viel lebhaftere Reaction. Als man entwässerte Oxalsäure direct auf Dulcit einwirken liess, stieg der Titer der erhaltenen Ameisensäure in folgender Weise: 37, 52, 66, 74, 71, 83, 86, 91, 90 p. c. Einige Procente Kohlenoxyd traten nach dem ersten Zusatze der Oxalsäure auf, besonders wenn man nicht die gehörige Vorsicht dabei anwendete. Wie bei Mannit, so ist es auch hier zur Erlangung einer leichteren und regelmässigeren Operation vorzuziehen, von dem rohen Formin des Dulcits auszugehen. Mit 61 Grm. dieses Formins unter Zusatz von 100 Grm. entwässerter Oxalsäure wurden Ameisensäuren von folgenden Concentrationsgraden erhalten: 81, 82, 86, 89, 88, 91, 90, 91, 94, 94, 92, 89, 90, 91, 91 . . . p. c. Das Kohlenoxyd betrug 1—10 p. c. des Gasvolums. Durch Destillation der vereinigten Säuren erhielt man ein Product von 89 p. c., welches 785 Grm. reiner Säure enthielt. In der Retorte blieben 0,25 Grm. fester Rückstand und die letzte Fraction des Destillates hatte immer noch einen

Titer von 80 p. c — *Quercit* gab ähnliche Resultate wie Dulcit, doch nicht mit der gleichen Leichtigkeit. Mit gewöhnlicher Oxalsäure erhielt man Ameisensäuren von dem Titer 2, 3, 14, 20, 34, 47, 59 p. c.; mit entwässerter Oxalsäure in einem Bade von Salzwasser solche von 62, 67, 72, 75, 82, 82, 81, 83, 81, 89, 84, 82, 82, 82, 83. Sie entsprechen einer reichlicheren Zersetzung der Ameisensäure und in der That war die Kohlensäure selten frei von Kohlenoxyd, dessen Gehalt im Allgemeinen zwischen 10 und 20 Volumprocent variirte. Aus dem ganzen Verhalten des Quercits scheint hervorzugehen, dass dieser Alkohol seinen Platz an der Grenze der gewöhnlichen polyatomigen Alkohole einnimmt. Diese Ansicht stimmt mit der von Prunier (1876. 485) gemachten Beobachtung überein, dass bei der Behandlung des Quercits mit Jodwasserstoffsäure Benzol auftritt, was auf eine Relation dieses Alkohols mit der aromatischen Reihe hinweist. — Die anderen zuckerartigen Substanzen, Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker und Sorbin zeigen gegenüber der entwässerten Oxalsäure ein ganz verschiedenes Verhalten. Mit der Säure gemischt erleiden sie eine durchgreifende Veränderung, doch ohne glatte Entwickelung von Kohlensäure oder Ameisensäure: die Masse bläht sich auf, wird schwarz (Rohrzucker und Sorbin) oder weniger dunkel gefärbt (Traubenzucker und Milchzucker). Die entwässerte Oxalsäure wirkt also auf diese Körper geradezu zerstörend ein. Folgender Versuch wurde zu dem Zwecke angestellt, um die Gegenwart von gewöhnlichem Zucker in Milchzucker darzuthun. Ein inniges Gemenge von 4 Grm. Milchzucker, 2 Grm. Oxalsäure und 0,04 Grm. gewöhnlichem Zucker (1 p. c. des Milchzuckers) wurde in eine Röhre gebracht und 15–20 Min. im Wasserbade erwärmt, wobei eine starke Färbung auftrat, während eine Vergleichsröhre unverändert blieb. — *Inosit.* Dieser besitzt bekanntlich eine gewisse Stabilität und giebt mit Salpetersäure ein Nitroproduct, *Hexanitroinosit.* Beim Erwärmen mit gewöhnlicher Oxalsäure im Salzwasserbade trat Kohlensäureentwickelung ein und die Ameisensäuren zeigten folgende Concentrationen: 2, 5, 9, 13, 16, 26, 40, 50, 53. Durch nachfolgenden Zusatz von wasserfreier Oxalsäure erhielt man eine neue Reihe von Ameisensäuren, deren Gehalt nicht über 75 p. c. stieg; die Kohlensäure war mit Kohlenoxyd gemischt. Der Inosit ist daher als ein mehratomiger Alkohol zu betrachten, welcher dem Quercit nahe steht. (C. r. **84**. 1136.)

W. Conrad, Beiträge zur Kenntniss der *Hippursäure und ihrer Derivate.* Die Constitution der Hippursäure als Benzoylamidoessigsäure lässt erwarten, dass sie einerseits grosse Aehnlichkeit mit dem Glykokoll zeigen, andererseits Substitutionsproducte liefern wird, welche durch Ersatz von Wasserstoffatomen des in ihr enthaltenen Benzoylradicales gebildet sind. Vf. hat die Hippursäurederivate von diesen beiden Gesichtspunkten aus in zwei Reihen gesondert untersucht. Da eine grosse Zahl derselben bereits bekannt und beschrieben ist, so lag es weniger in der Absicht, denselben noch neue hinzuzufügen, als vielmehr die vorhandenen Angaben darüber zu controliren und zu sichten, die Darstellungsmethoden auf ihren Werth zu prüfen, eventuell durch andere zu ersetzen u. das chemische und physikalische Verhalten der Verbindungen genauer festzustellen. — Die rohe Hippursäure wurde aus Ochsenharn durch Zusatz von Salzsäure gewonnen und von dem rothen sehr hartnäckig anhaftenden Farbstoffe auf verschiedenen, im Originale näher beschriebenen Wegen befreit. Man erhielt die Säure in Form blendend weisser Nadeln, die vollständig geruchlos und von stark saurem Geschmacke sind. In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist sie schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich; Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol nehmen weder in der Kälte noch beim Erwärmen Hippursäure auf. Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt constant bei 187,5° (nicht bei 130—140° — Limpricht und Uslar); höher erhitzt zersetzt sie sich unter Bildung von Benzoësäure, Blausäure und Benzonitril. Sie bildet mit Säuren keine Salze. Das Radical der Benzoësäure hat also durch seinen Eintritt in die Amidogruppe des Glykokolls die basischen Eigenschaften dieser Gruppe vollständig neutralisirt. Verbindungen der Hippursäure mit Basen dagegen sind in grosser Menge bekannt.

Hippursäureäthyläther, $CH_2(C_6H_5CO.NH)COOC_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die erwärmte alkoholische Lösung der Säure bereitet, bildet weisse seideglänzende Nadeln, ist in Alkohol, Aether und siedendem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich, schmilzt bei 60,5°, destillirt unter theilweiser Zersetzung bei 180° und spaltet sich mit Wasserdampf in Hippursäure und Aethylalkohol. — *Hippursäuremethyläther*, $CH_2(C_6H_5CO.NH)COOCH_3$, in entsprechender Weise gewonnen: lange weisse, geruchlose Prismen, in Alkohol und Holzgeist löslich, durch kaltes Wasser daraus fällbar, in siedendem Wasser und Aether leicht löslich, bei 80,5° schmelzend, nicht ohne Zersetzung destillirbar. — *Hippuramid*, $CH_2(C_6H_5CO.NH)COOH_2N$, durch Einwirkung von Hippursäureäthyl- oder Methyl-Aether auf alkohol. Ammoniak oder Erwärmen der Aether mit conc. wässerigem Ammoniak dargestellt: kurze dicke Krystalle, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich; schmilzt, für sich erhitzt, bei 183°, giebt beim Kochen mit Alkalien Ammoniak und Hippursäure, ist eine schwache Base, konnte weder durch Erwärmen noch durch wasserentziehende Mittel in Hippursäurenitril übergeführt werden und spaltet sich weder bei der trocknen Destillation für sich, noch unter Zusatz von Aetzkalk in Kohlensäure und Benzylamin, was dem Verhalten des Gly-

kokolls, welches unter gleichen Umständen in Kohlensäure und Methylamin zerfällt, entsprochen haben würde. — *Benzoglykolsäure*, $CH_2(CC_6H_5CO)COOH$, entsteht durch Oxydation der Amidogrupppe leicht, wie schon STRECKER gezeigt hat, durch Einwirkung von Stickoxyd oder salpetriger Säure auf Hippursäure, besser durch Einwirkung von unterchlorigsauren Alkalien (GÖSSMANN). — *Nitrohippursäure*, $CH_2(C_6H_4NO_2CO.NH)COOH$. Es ist nicht gelungen, diese Säure nach den von BERTAGNINI und SCHWABERT angegebenen Methoden, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Hippursäure unter Vermeidung von Erwärmung und Zusatz eines gleichen Volumens conc. Schwefelsäure darzustellen, welche Gewinnungsweise den Angaben der Genannten zufolge nach 2 Stunden vollendet sein soll. Dagegen beobachtete Vf., als er das Säuregemisch mit der Hippursäure in starken Glasflaschen einschloss und 4—7 Tage lang sich selbst überliess, beim Oeffnen der Flaschen einen ziemlichen Druck und Entwickelung von rothen Dämpfen und erhielt auf Zusatz von Wasser eine klare gelbe Lösung, aus der sich nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte nadelförmige Krystalle von Nitrohippursäure ausschieden. Der Druck scheint ein nothwendiger Factor für die Bildung dieses Derivates zu sein. Dasselbe krystallisirt in zu Büscheln vereinigten weissen Prismen, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Aether und Alkohol, schmilzt bei 162°, ist eine starke einbasische Säure und bildet wohl charakterisirte Salze, spaltet sich mit rauchender Salzsäure in Glykokoll und Nitrobenzoësäure. — *Amidohippursäure*, $CH_2(C_6H_4.NH_2CO.NH)COOH$, wird aus der vorigen durch Behandlung ihrer gesättigten Lösung in Schwefelammonium mit Schwefelwasserstoff erhalten; krystallisirt in Blättchen oder Nadeln, reagirt schwach sauer, vermag aber doch noch kohlensaure Salze zu zersetzen, ist in kaltem Wasser schwer löslich, giebt beim Kochen mit conc. Salzsäure salzs. Glykokoll und salzs. Amidobenzoësäure; letztere wurde als Metasäure charakterisirt. — *Oxyhippursäure* bildet sich aus der Amidohippursäure durch Einwirkung von salpetriger Säure, wobei zuerst Diazohippursäure entsteht, und nachträgliche Erhitzung der letzteren mit Schwefelsäure (GRIESS). Vf. erhielt sie leicht, indem er eine Lösung von Amidohippursäure in sehr verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlung mit der nöthigen Menge salpetrige. Kaliums versetzte u. die so erhaltene schwefelsaure Diazohippursäure erwärmte, wobei letztere unter Abgabe von Stickstoff in Oxyhippurs. überging. Mit conc. Salzsäure spaltet sich letztere in Glykokoll und Metaoxybenzoësäure. (J. pr. Chem. [N. F.] **15**. 241.)

C. Pauly, Ueber die *Bildung von Sulphinsäuren der Classe der Fettkörper aus den Chloranhydriden der Sulphonsäuren*: Aethylsulphinsäure, $C_2H_5SO_2$, aus Aethylsulphonchlorür und Zinkstaub; Isobutylsulphinsäure, $C_4H_{10}SO_2$, aus Isobutylsulphonchlorür (bisher unbekannt) und Zinkstaub. (Ber. Chem. Ges. **10**. 941.)

W. Markownikoff, Ueber das *Anhydrid der normalen Brenzweinsäure*. Vf. hat dasselbe dargestellt und ist mit der eingehenden Untersuchung desselben noch beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 972.)

Ad. Claus und **Franck**, *Cyankalium und Chlormaleïnsäureäther*. Dieser Aether wurde dargestellt durch Zersetzen von Chlormaleïnchlorid (erhalten durch Erhitzen von Weinsäure mit Phosphorpentachlorid) durch absoluten Alkohol. Er siedet bei 243—245° (uncorr.) bei 785 Mmtr., spec. Gew. 1,178 bei 20°. Mit Cyankalium geht die Zersetzung unter Wärmeentwickelung leicht und rasch von Statten, doch wollte es nicht gelingen, die hierbei offenbar zuerst entstehenden cyanirten Producte zu isoliren. Schliesslich wurden immer nur beträchtliche Mengen von Bernsteinsäure erhalten. Hiernach ist die Reaction ihrem Endergebnisse nach eine Reduction, insofern die Ueberführung der Chlormaleïnsäure in Bernsteinsäure durch Substitution des Chlors durch Wasserstoff und zugleich durch Wasserstoffaddition bewirkt wird. Wahrscheinlich entsteht hier zuerst in Folge von Substitution des Chlors durch Cyan und Addition von Cyanwasserstoff die Dicyanbernsteinsäure, welche bei der Zersetzung ihrer Cyanreste statt dieser nicht zwei Carboxylgruppen, sondern unter Ausgabe von Kohlensäure einfach zwei Wasserstoffatome im Molekül behält. Hiernach erschien es von Interesse, das Verhalten der Mono- und Dibrombernsteinsäure gegen Cyankalium zu studiren. Nach beiden Richtungen hin sind Versuche im Gange. (Ber. Chem. Ges. **10**. 928.)

H. B. Heill, Ueber einige *Producte der Destillation des Holzes bei niedriger Temperatur*. Vf. hat ein röthlich gelbes Oel untersucht, welches sich in einer Holzessigfabrik bei der Rectification des Rohproductes abgeschieden hatte. Dasselbe wurde fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen 160—170° überging. Aus dieser wurde durch wiederholtes Fractioniren eine bei 162° siedende Flüssigkeit erhalten, welche leicht als *Furfurol* erkannt wurde. Das Auftreten von Furfurol unter den Producten der Destillation des Holzes ist nicht neu, da VÖLKEL es bereits im rohen Holzessige nachgewiesen hat. Aus dem niedrig siedenden Antheile des rohen Oeles wurde durch Schütteln mit Natronlauge ein gelber krystallinischer Körper erhalten, welcher bei 162° schmilzt, in Kalilauge unlöslich ist, in conc. Schwefelsäure mit prächtig purpurner, in conc. Salzsäure mit purpurrother, in Eisessig mit gelber Farbe sich löst, von reducirenden Mitteln nicht verändert wird und diesem Verhalten nach vielleicht das von SCAULAN entdeckte, von ARJOHN und GREGORY näher untersuchte

Pyroxanthin ist. Hierüber müssen spätere Versuche entscheiden. (Ber. Chem. Ges. **10**. 936.)

A. W. Hofmann, Zur Kenntniss des *Chrysoidins*. (Berl. Monatsber. 1877. 62; C.-Bl. 1877. 245. 310.)

J. Bonné, Ueber *Benzoylacetessigester*. Die Bildung desselben aus Natriumacetessigester (vgl. 1874. 392) in Aether- oder Benzollösung und Benzoylchlorür geht nach der Gleichung

$$CH_3—CO—CHNa—CO.O.C_6H_5 + Cl.CO.C_6H_5 = NaCl + CH_3—CO—CH.CO.C_6H_5—CO.O.C_6H_5$$

mit grosser Energie von Statten. Der Ester ist eine dickliche, schwach aber angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 21,5° die Dichte 1,14 gegen Wasser von 17,5° besitzt. Bei 200° zersetzt er sich und giebt unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd Benzoësäureäthylester. Ausserdem entstanden noch andere, nicht näher untersuchte Körper; nach Dehydracetsäure wurde ohne Erfolg gesucht. Beim Verseifen des Benzoylacetessigesters durch Alkalien sowie auch durch Wasser entstehen Benzoësäure, Methylphenylketon, Essigsäure, etwas Aceton und Kohlensäure. (Ann. Chem. **187**. 1.)

G. Gustavson, Ueber eine *neue Bromirungsmethode aromatischer Kohlenwasserstoffe* in Gegenwart von Aluminiumbromid. Aus den weiter unten angeführten Experimenten ist ersichtlich, dass im Benzol, Toluol und Mesitylen, wie auch scheinbar im Naphtalin, schon bei 0° die Substitution aller Wasserstoffatome, mit Ausnahme derer der Seitenketten, erreicht werden kann, wenn man die betreffenden Kohlenwasserstoffe in überschüssiges Brom, in welchem etwas Aluminiumbromid gelöst ist, tropfenweise einträgt. Die Reaction geht so energisch vor sich, dass ein sorgfältiges Abkühlen erforderlich ist. Verfährt man umgekehrt, d. h. giebt man zu einer Lösung von etwas Aluminiumbromid in einem aromatischen Kohlenwasserstoffe nach und nach Brom, so können leicht und schnell, je nach der Quantität des hinzugesetzten Broms, beliebig viele Wasserstoffatome des Kernes substituirt werden. So wurde durch Einleiten von Benzol in überschüssiges, mit Aluminiumbromid versetztes Brom schon bei 0° C_6Br_6 erhalten. Die Wichtigkeit und Bequemlichkeit dieser neuerfundenen Verfahrungsweise werden besonders dann in die Augen fallend, wenn man in Betracht zieht, dass dieselbe Verbindung erst durch Erhitzen von Benzol mit jodhaltigem Brom bis auf 350—400° während 150 Stunden von Gessner hergestellt wurde. Ebenso leicht geht Mesitylen in Tribrommesitylen (identisch mit dem von Fittig und Storer) und Toluol in $C_7H_5Cl_3$ über, wenn man die besagten Kohlenwasserstoffe in die von den Gleichungen $C_9H_{12} + 12Br_2 = C_9Br_{12} + 12HBr$ und $C_7H_8 + 8Br_2 = C_7Br_8 + 8HBr$ verlangten Mengen Brom einträgt. Aber weder Hinzusetzen neuer Quantitäten von Aluminiumbromid, noch ein Erhitzen des Reactionsgemisches sind im Stande, die Bromirung weiter zu fördern, wodurch zu der Vermuthung, es seien unter den besagten Bedingungen nur die Wasserstoffatome des aromatischen Radicals dieser Verbindungen substituirbar, Anlass gegeben wird. Naphtalin liefert eine Verbindung, welche aus siedendem Benzol in nadelartigen, elastischen, an Glaswolle erinnernden Nadeln krystallisirt und deren Schmelztemperatur höher als die des Hexabromnaphtalins von Gessner liegt. Aus dem Gesagten ist leicht zu ersehen, welche Bedeutung die besprochene Bromirungsmethode nicht nur in Bezug auf leichte und schnelle Einführung von Brom in einige organische Verbindungen, sondern auch bei der Bestimmung der näheren Natur dieser Verbindungen haben kann. Vf. beabsichtigt ferner den Einfluss von Haloidverbindungen des Aluminiums auf die Einführung von Haloiden in organische Verbindungen im Allgemeinen kennen zu lernen und hofft, dass dabei vielleicht auch die Ursache dieses Einflusses sich kundgeben wird. (Ber. Chem. Ges. **10**. 971.)

R. Otto, Zur *Darstellung des Benzolsulphydrats aus Benzolsulphinsäure*. Neue Methode zur *Ueberführung des Benzoldisulphids in Benzolsulphhydrat*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 939.)

H. Beckurts, Zur Kenntniss der *Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol*. Hierüber liegen bereits Arbeiten von W. Jaworsky, A. Engelhardt und P. Latschinoff, A. Wolkow und Fittig und Ramsay vor. Vf. hat dieselben von Neuem aufgenommen und ist dadurch zu der Ansicht gelangt, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol nicht, wie man bisher annimmt, zwei, sondern drei isomere Toluolsulphonsäuren entstehen, was durch die Untersuchung der Amide bestätigt wurde. (Ber. Chem. Ges. **10**. 943.)

J. Berger, Ueber *schwefelhaltige Derivate des Cymols*: *Cymolsulphamid*, $C_{10}H_{13}—SO_2—NH_2$, erhalten durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Cymolsulphochlorid bei 120—140°, bildet weisse, kleine Blättchen, die aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt constant 110° C. — *Cymolsulphamidsilber*, $C_{10}H_{13}SO_2NHAg$, entsteht durch Lösen des Sulphamids in kochendem Wasser und Zufügen von 1 Mol. ebenfalls in heissem Wasser gelösten Silberacetats als weisser Niederschlag. — *Cymolsulphinsäure*, $H_{10}H_{13}SO_2H$, wurde nach der von Otto und Schiller für die Bereitung der Sulphinsäuren angegebenen Methode bereitet, indem man Cymolsulphinchlorid mit Wasser und Zinkstaub gelinde erwärmte. Das Zinksalz wurde in bekannter Weise in das Natriumsalz übergeführt, letzteres mit Salzsäure zersetzt und die freie Säure durch Ausschütteln mit Aether als ein hellgelber, in Wasser wenig löslicher Syrup

erhalten. Dieser in der nöthigen Menge Ammoniak gelöst, gab folgende Fällungsreactionen: Mit Kupfervitriol hellgrüner Niederschlag; mit basisch essigs. Blei und Silbernitrat weisse Niederschläge; mit Kobaltnitrat röthlicher Niederschlag; mit Cadmiumsulphat gelblich weisser Niederschlag. — Dargestellt wurden von dieser Säure das Silber-, Kupfer, Blei- und Kaliumsalz. (Ber. Chem. Ges. **10.** 976.)

Annaheim, Ueber die *Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Resorcin.* Im Anschluss an frühere Versuche über die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Phenol (1874, 68) und Kresol (1876, 534) wurden die folgenden ausgeführt, um womöglich ein Diresorcinsulphon zu erhalten. 2 Mol. Resorcin wurden mit 1 Mol. Schwefelsäure behandelt, wobei eine tiefrothe Färbung auftritt; die Masse verwandelt sich in eine zähe, beim Erkalten festwerdende Masse von grünmetallischem Reflex. Kocht man mit Wasser aus, so bleibt der grösste Theil als harzartiger Körper ungelöst zurück. Dieser Rückstand ist in Weingeist, Eisessig und Alkalien mit rother Farbe löslich. Die Lösungen, namentlich die ammoniakalische, zeigten prachtvolle Fluorescenz, ähnlich dem Fluorescin. Aus der weingeistigen Lösung lässt sich der rothe Farbstoff durch Wasser, aus der alkalischen durch verdünnte Säure wieder abscheiden. Durch Einwirkung von Brom und Jod entstehen Verbindungen, welche ebenfalls noch fluoresciren. Was nun die Zusammensetzung des neuen Körpers anbetrifft, so erweisen sich alle bis jetzt dargestellten u. durch wiederholte Fällung gereinigten Proben als schwefelhaltig; eine Thatsache, die einstweilen zu Gunsten der Existenz eines Diresorcinsulphons spricht. Quantitative Bestimmungen wurden bis jetzt nicht gemacht. (Ber. Chem. Ges. **10.** 975.)

O. Fischer, Ueber die *Phtaleine von tertiären aromatischen Basen.* 2. Mitth. Das Phtalein des Dimethylanilins verhält sich gegen reducirende Agentien ebenso wie das Phtalein des Phenols (S. 84). Das hierbei entstehende *Phtalin des Dimethylanilins* ist krystallinisch, leicht in Alkohol und Aether löslich und hat die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} CH(OH)-C_6H_4N(CH_3)_2 \\ CO-C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$. Mit ätherischer Pikrinsäurelösung giebt es hellgelbes Pikrat. — Durch schmelzendes Kali wird das Phtalein des Dimethylanilins wieder in seine Componenten, Phtalsäure und Dimethylanilin, zerlegt. — Das *Hexanitrophtalein des Dimethylanilins* wird durch Behandlung des salzs. Phtaleins mit rauchender Salpetersäure gewonnen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether, Chloroform, leicht in Eisessig und sehr leicht in Aceton. Seine Formel ist, $C_{24}H_{18}N_6O_{14}$. (Ber. Chem. Ges. **10.** 952.)

O. Fischer, Ueber das *Salicein des Methylanilins.* Dasselbe wird durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Salicylsäurechlorid gewonnen. Es ist ein schöner bis jetzt noch nicht krystallinisch erhaltener Farbstoff, der Seide dem Methylgrün sehr ähnlich färbt und das Phtalein des Methylanilins bei Weitem an tinctorialem Effect übertrifft. Es ist fast unlöslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Chloroform. Es ist gleichzeitig Basis und Phenol, löst sich daher sowohl in Säuren als auch in Alkalien. Näher untersucht wurden das salzsaure Salz, das Platindoppelchlorid und das essigsaure Salz. Gegen Zinkstaub und Eisessig verhält es sich ähnlich dem entsprechenden Phtalein: es reducirt sich unter Entfärbung. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt es leichter als das entsprechende Phtalein in seine Componenten, Salicylsäure und Dimethylanilin. Es giebt mit Brom ein farbloses Bromderivat, mit rauchender Salpetersäure eine gelbe Nitroverbindung, mit Essigsäureanhydrid ein hellgelbes Acetylderivat. Die Constitution des Salicins konnte noch nicht endgiltig festgestellt werden. Die Analysen stimmen am besten zu der Formel $C_{30}H_{28}N_2O_4$. (Ber. Chem. Ges. **10.** 954.)

O. Fischer, Ueber *Monobenzoyldimethylanilin.* Michler erhielt (S. 166) durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin Dibenzoyldimethylanilin. Wendet man hierbei die Methode von Merz und Kollarits (1872, 453; 1873, 534) zur Darstellung von Ketonen an (Erwärmen von Benzoësäure und Dimethylanilin mit Phosphorsäureanhydrid), so gelingt es auch die Monobenzoylverbindung $C_6H_4(C_6H_5CO)(CH_3)_2N$ zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. **10.** 958.)

V. Meyer, Ueber *Triäthylbenzylammoniumjodür.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 964.)

C. Loring Jackson, Notiz über die *Base* $C_{13}H_{13}N$ *aus dem Nachlauf des Anilins.* Diese Base hat Vf. im Jahre 1875 (S. 582) beschrieben. Im folgenden Jahre erhielt Carnelley durch Reduction seines Mononitrotolylphenyls (1876. 53) eine Base, welche mit jener entweder isomer oder identisch sein musste. Da es an Anhaltspunkten zur Entscheidung hierüber fehlte, hat Vf. beide Körper miteinander verglichen und ist zu dem Resultate gelangt, dass hier nur eine Isomerie vorliegt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 960.)

C. Vincent, *Zersetzung von salzs. Trimethylamin durch Wärme.* Wenn man eine wässerige Lösung von Trimethylamin erwärmt, so concentrirt sie sich allmälig und der Siedepunkt steigt bis 260°. Bei dieser Temperatur beginnt die Flüssigkeit Gase zu entwickeln und bei 265° ist diese Entwickelung regelmässig und reichlich. Zu gleicher Zeit tritt im Halse der Retorte ein Sublimat von salzs. Trimethylamin auf. Die gasförmigen stark alkalischen Producte wurden in verdünnte Schwefelsäure geleitet, worin sie sich theilweise condensirten. Der dadurch nicht zurückgehaltene Antheil wurde durch Wasser gewaschen und mit Chlor-

calcium getrocknet, wonach er ein farbloses neutrales Gas von ätherischem Geruche bildete, löslich in Wasser, mehr noch in Alkohol war; letzterer nimmt bei 15° sein 35faches Volum auf; diese alkoholische Lösung fällt Silbernitrat nicht. Das Gas brennt mit einer grün gesäumten schwach russenden Flamme unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und Chlorwasserstoff. Seine alkoholische Lösung mit Kali versetzt und einige Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt giebt Chlorkalium und eine Reaction, die etwas langsamer auch bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Erhitzt man das Gas mit wässeriger Kalilauge 10 Stunden lang im Wasserbade, so wird es vollständig absorbirt; Chlorkalium scheidet sich ab und die Flüssigkeit enthält Methylalkohol. Diese Eigenschaften charakterisiren das Gas als Methylchlorür. — Das alkalische von Schwefelsäure absorbirte Gas wurde von Neuem durch Kali abgeschieden und in Wasser condensirt, wonach sich durch das Verhalten zu Metalllösungen sowie aus der Analyse des Chloroplatinates die Identität des Gases mit reinem Trimethylamin ergab. Durch länger fortgesetztes Erhitzen des salzs. Trimethylamins ergab sich, dass bei 285° die gasförmigen Producte nur aus Methylchlorür und Trimethylamin bestehen, während in der Retorte salzs. Trimethylamin mit salzs. Monomethylamin gemischt zurückblieb. Bei 305° besteht der Retorteninhalt aus chlorwasserstoffs. Monomethylamin und Chlorammonium. Je mehr die Temperatur steigt, desto reicher treten die ammoniakalischen Producte auf, während das Methyl als Chlorür gemischt mit Ammoniak entweicht. Bei 320—325° ist die Operation beendigt, wobei die noch vorhandene Substanz vollständig sublimirt. Sie besteht nur aus Chlorammonium und Chlorwasserstoffs. Monomethylamin. Wenn man den bei 305 oder 325° verbleibenden Rückstand in der Retorte mit absolutem Alkohol abzieht, so erhält man eine Lösung von reinem salzs. Monomethylamin, während das Chlorammonium ungelöst zurückbleibt. Diese alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen Rückstand des genannten Chlorhydrates, aus welchem man leicht das Monomethylamin selbst sowie andere Salze davon darstellen kann. — Das salzs. Trimethylamin kann also dazu dienen, sowohl Monomethylamin als auch Methylchlorür in reichlichen Mengen zu erzeugen. Man kann diese Reaction benutzen, um nascirendes Methylchlorür in reichlichen Mengen zu erzeugen. Man kann sie aber auch benutzen, um nascirendes Methylchlorür bei höherer Temperatur auf verschiedene Körper, namentlich auf Anilin einwirken zu lassen. Wenn man ein Gemenge von salzs. Trimethylamin und salzsaurem Anilin erhitzt, so erhält man Methylanilin, welches destillirt und durch blosses Waschen mit Wasser rein erhalten wird. Es ist frei von jeder Spur Anilin. Das salzsaure Trimethylamin, welches man jetzt in der Industrie in grossen Mengen gewinnt, kann auch als Quelle für Ammoniaksalze sowie für reines Methylchlorür benutzt werden, welches letztere zur Gewinnung von Methylanilinfarben sowie von reinem Methylalkohol (Zersetzung unter Druck durch kaustische Alkalien) dienen kann. (C. r. **84.** 1139.)

O. Fischer, Ueber die *Einwirkung der salpetrigen Säure auf substituirte Säureamide.* Die Reaction der salpetrigen Säure auf Acetanilid, wobei Nitrosoacetanilid entsteht (1876. 438), lässt sich für die Anilide der Fettsäureradicale verallgemeinern. Benzanilid aber giebt diese Reaction nicht. Vf. erhielt: *Nitrosoacetparatoluid*, *Nitrosoformanilid* und *Nitrosooxanilid.* Dieselben sind von gelblicher Farbe, haben einen niedrigen Schmelzpunkt, verpuffen beim raschen Erhitzen, geben die Liebermann'schen Farbenreactionen mit Phenol und Schwefelsäure und lassen sich nicht zu substituirten Hydrazinen reduciren. (Ber. Chem. Ges. **10.** 959.)

Ad. Claus, Zur Kenntniss des *Anthrachinons.* Vf. hat schon vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass eine kochende alkoholische Lösung von Anthracen beim Einleiten von Chlor oder beim Eintropfen von Brom nach kurzer Zeit *Anthrachinon* ausfallen lässt. Der Versuch hierauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Anthracens zu gründen gab nicht das erwartete Resultat, wahrscheinlich wegen Entstehung gechlorter Anthrachinone. Dagegen empfiehlt sich die Reaction als *Vorlesungsversuch.* Wird 1 Grm. Anthracen in einem Kölbchen mit etwa der 4—6fachen Menge Alkohol übergossen, so dass sich beim Kochen nur ein Theil löst, und dann in die siedende Flüssigkeit ein lebhafter Chlorstrom geleitet oder Brom eingetragen, so entsteht nach einiger Zeit eine klare Lösung, die bei weiterer Zuführung des Halogenes plötzlich stark aufwallt und das gebildete Anthrachinon ausscheidet. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Filterrückstand zuerst mit kaltem Alkohol, dann mit verdünnter Natronlösung ausgewaschen und nach dem Trocknen zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt. Man erkennt im Sublimat die chlorhaltigen Producte an ihrer intensiveren gelben Farbe. Das Anthrachinon giebt (wie durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge) auch durch Behandlung mit Natriumamalgam *Hydroanthrachinon.* Man erhält eine klare tiefroth gefärbte Lösung von Hydroanthrachinon-Natron, die an der Luft durch Regeneriren von Anthrachinon farblos wird. Auch diese Reaction eignet sich zu einem Vorlesungsversuche sowie zur Nachweisung der geringsten Spuren Anthrachinon. (Ber. Chem. Ges. **10.** 925.)

Ad. Claus und **Schnutz,** Einwirkung von *Zinkäthyl auf Anthrachinon.* Hierbei erhielten die Vff. eine lebhafte Reaction, aus der nach dem Zersetzen der braunen pflasterartigen Masse mit Wasser und Salzsäure eine in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz hervorgeht, deren Natur bis jetzt noch nicht festgestellt werden konnte. Auch andere

Chinone wurden in dieser Weise behandelt, sowie auch ihre Einwirkung auf Blausäure und auf Blausäure und Salzsäure studirt. Die Vff. hoffen hierüber bald Näheres berichten zu können. (Ber. Chem. Ges. **10.** 927.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Jos. Boussingault, Ueber die *zuckerartige Substanz in den Blumenblättern.* (Ann. Chim. Phys. [5] **9.** 130.)

Jos. Böhm, Ueber die *Wasserbewegung in transpirirenden Pflanzen.* Schon vor 15 Jahren hat Vf. ausgesprochen, dass das Saftsteigen in den Holzpflanzen im Wesentlichen als eine Function der Transpiration, der Elasticität der Zellwände und des Luftdruckes aufzufassen sei. Wenn auch durch die vorliegenden Untersuchungen ein directer Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese nicht geführt ist, so hofft er doch hierdurch wenigstens neue Thatsachen für die Berechtigung jener Hypothese als solcher beigebracht zu haben. (Landw. Ver.-Stat. **20.** 357.)

Setschenoff, Ueber die *Absorption der Kohlensäure durch das Blut.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 972.)

W. R. Hodgkins und **H. C. Sorby**, Ueber den *schwarzen Farbstoff des Haares u. der Federn.* (J. Chem. Soc. 1877. **1.** (**31.**) 427; C.-Bl. 1877. 7.)

Weith, Ueber das *Verhalten des Salicins im Organismus.* Bei der Untersuchung des Harns eines Kranken, der Salicin genommen hatte, wurde beobachtet, dass nicht unbebeträchtliche Mengen desselben unverändert in den Harn übergegangen waren, während allerdings andererseits sich das Vorhandensein von Salicylsäure leicht constatiren liess. (Ber. Chem. Ges. **10.** 979.)

P. J. Haaxman, Ueber die *Darstellung des neutralen Chinintannates.* Dieses Präparat ist vom Vf. in völlig geschmackloser Beschaffenheit dargestellt worden, so dass es selbst Kindern gereicht werden kann. Man löst 1 Thl. schwefels. Chinin in destillirtem Wasser unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und fällt das Chinin durch Natronlösung. Es wird dann in 10 Thln. Alkohol von 0,828 gelöst und mit so viel warmem Wasser versetzt, dass es auf dem Wasserbade klar bleibt. In einer anderen Schale löst man 3 Thle. Gerbsäure in 60 Thln. destillirtem Wasser und setzt dann die Chininlösung unter fortwährendem Umrühren in kleinen Portionen zu. Das Ganze wird hierauf filtrirt, der Niederschlag mit warmem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos und ohne adstringirenden Geschmack ist, und das auf dem Filter bleibende Chinintannat getrocknet. Bei diesem Verfahren wird das bitter schmeckende saure Chinintannat in das neutrale geschmacklose verwandelt, welches auf dem Filter bleibt. Vf. hat letzteres übrigens auch durch einfaches Auswaschen des pharmaceutischen Präparates mittels siedenden Wassers erhalten. (Journ. Pharm. Chim. [4] **25.** 420.)

F. A. Flückiger, Berichte über die *Chinapflanzungen* in Britisch Indien. Eine Besprechung folgender zwei Werke: George King, a Manual of Cinchona Cultivation in Indiana; und John Eliot Howard, the Quinology of the East Indian Plantations. (Arch. Pharm. [3] **10.** 385.)

7. Analytische Chemie.

E. Francis, *Bestimmung des Ammoniaks durch unterbromigsaures Natrium.* Eine etwas abgeänderte Form des Knop'schen Azotometers. (Chem. N. **35.** 201.)

Th. M. Morgan, *Neue Form des Eudiometers.* (Chem. N. **35.** 207.)

S. W. Johnson, Ueber Thorpe's *Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten.* Vor einigen Jahren hat Thorpe empfohlen, zu diesem Zwecke die Nitrate durch mit Kupfer belegtes Zink zu reduciren und dann als Ammoniak zu bestimmen (1873. 506). Vf. hat diese Methode mehrfach unter Anwendung reiner salpetersaurer Salze geprüft, aber immer sehr grosse Differenzen in den Resultaten gefunden, so dass dieselbe nothwendig mit einer Fehlerquelle behaftet sein müsse. Als er dann dieselben Salze durch das Zink-Eisen-Paar in alkalischer Flüssigkeit reducirte und das Ammoniak alkalimetrisch bestimmte, erhielt er in drei Fällen 13,29, 13,49 und 13,25 p. c. anstatt der berechneten 13,84 p. c. (Sill. Amer. J. [3] **13.** 260.)

Aug. Houzeau, Ueber die *Bestimmung der Kohlensäure in den Wässern.* (Ann. Chim. Phys. [5] **10.** 542; C.-Bl. 1876. 649.)

H. W. Vogel, Ueber die *Nachweisung von Kohlenoxydgas.* Vf. benutzt hierzu die spektroskopische Reaction des mit Kohlenoxyd geschwängerten Blutes. (Ber. Chem. Ges. **10.** 792.)

H. Pellet und **A. Allart**, *Bestimmung des Zinns* durch titrirte Lösungen von Eisenchlorid oder Kupferchlorid. Lowenthal hat gezeigt, dass das Zinnchlorür in saurer Lösung leicht durch oxydirende Agentien, z. B. Eisenchlorid und Kupferchlorid, in Zinnchlorid umgewandelt werden kann. Um das Zinn zu bestimmen bringt man es in den Zustand des

Chlorürs und fügt eine bekannte Menge Eisenchlorid hinzu, wonach man den Ueberschuss durch Kaliumpermanganat titrirt. Andererseits hat Weil ein Verfahren zur Bestimmung des Eisens und Kupfers mittels Zinnchlorür unter dem Einflusse von Wärme und überschüssiger Salzsäure beschrieben. Bei diesem Verfahren wird das Zinnchlorür bis zur Entfärbung zugesetzt. Die Vff. haben dasselbe Princip zur Bestimmung des Zinnchlorürs benutzt, indem sie auf umgekehrte Weise verfuhren. Hat man eine von Eisen, Kupfer und Antimon freie Zinnchlorürlösung, so erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und setzt 2—3 Grm. reines Zink und überschüssige Salzsäure zu. Anfangs wird nach dem Zusatz des Zinkes ein Theil des Zinns niedergeschlagen, aber nach vollständiger Auflösung des letzteren ist auch dieser Niederschlag wieder gelöst, und wenn man weiter erhitzt, bleibt alles Zinn als Chlorür aufgelöst. Zu dieser siedenden Lösung setzt man nach und nach eine titrirte Lösung von Eisenchlorid bis eine schwach braune Färbung auftritt. Dies kann nur dann geschehen, sobald alles Zinnchlorür nach der Formel $Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2FeCl_2$ in Zinnchlorid umgewandelt ist. Man muss von dem erhaltenen Resultate 0,05 bis 0,1 C.-C. abziehen für diejenige Menge Eisenchlorid, welche man zur Hervorbringung der Färbung zuviel zugesetzt hat. Um sich zu überzeugen, dass man hierzu einen nicht zu grossen Ueberschuss angewendet hat, kann man mit Zinnchlorür zurücktitriren. Der Versuch hat gezeigt, dass eine Lösung von Zinnchlorür, welche 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt wurde, immer die gleiche Menge von Eisenchlorid erlangte. Ferner haben Versuche gezeigt, dass man eine ziemlich grosse Menge Zink braucht, um das Zinnchlorid zu Chlorür zu reduciren, nämlich etwa 2—3 Grm. Zink für jedes Decigramm Zinn. — Um die Eisenlösung zu titriren, kann man auf zweierlei Weise verfahren: 1. *direct.* Man löst 1 Grm. Zinn in 20—30 C.-C. Salzsäure auf und verdünnt auf 100 C.-C. Hierauf nimmt man 10 C.-C. dieser Lösung und setzt 10—15 C.-C. Salzsäure und 10—15 C.-C. Wasser hinzu; man erhitzt zum Sieden und fügt 2—3 Grm. Zink hinzu. Nach vollständiger Lösung des Zinks und des theilweise gefällten Zinns lässt man aus der Bürette so lange von der von der verdünnten Eisenchloridlösung hinzufliessen, bis die gelbliche Färbung auftritt. 2. *Indirect.* Man wägt 1 Grm. reinen Eisens ab, löst dasselbe in reiner Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, vertreibt das Chlor durch längeres Sieden und verdünnt auf 100 C.-C. 10 C.-C. dieser Lösung entsprechen 0,1 Grm. Eisen und 0,1053 Grm. Zinn. Man kann statt des Eisenchlorids auch Kupferchlorid anwenden, wobei das Verfahren ganz das gleiche ist. Nur werden in diesem Falle 63,5 Kupfer 59 Zinn entsprechen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 438.)

S. Kern, *Bestimmung von Mangan in Manganeisenlegirungen:* Auflösen in Königswasser, Eindampfen, Aufnehmen des Rückstandes mit HCl, Filtriren von SiO_2, Fällen von Eisen und Mangan im Filtrat durch NH_3, Trocknen des Niederschlags, Erhitzen desselben in einer gewogenen Glasröhre im Wasserstoffstrome bis zur Reduction des Eisens, Hindurchleiten von Chlor unter fortgesetztem Erhitzen, vollständiges Verflüchtigen von Fe_2Cl_6 im Luftstrome und abermaliges Wägen der Röhre, in welcher jetzt nur noch Mn_3O_4 vorhanden ist. (Ber. Chem. Ges. **10.** 975.)

E. Salkowsky, Ueber die *Bestimmung des Indigos im Harne.* Vf. hat versucht das von Jaffe zur quantitativen Bestimmung des Indigo angegebene sehr umständliche Verfahren durch ein einfacheres, wenn auch weniger genaues zu ersetzen. Zwei Harnproben von 10 C.-C. werden mit je 10 C.-C. Salzsäure und dann tropfenweise mit Chlorkalklösung versetzt, bis die grösste Intensität der Färbung erreicht ist (vgl. hierüber das Original), dann mit Natronlauge alkalisch gemacht. Der entstehende Niederschlag von Erdphosphaten, welcher alles Indigoblau mit sich reisst, wird auf einem Faltenfilter gesammelt u. mit heissem Wasser gewaschen. Das Filter wird dann sammt dem Niederschlage getrocknet, zerschnitten und mit Chloroform ausgekocht. Man erhält so eine blaue Lösung, deren Gehalt durch Vergleichen mit einer Lösung von bekanntem Gehalte festgestellt werden kann. Das Verfahren ist hauptsächlich für Hundeharn benutzt, lässt sich jedoch auch bei einigermaassen indicanreichem menschlichen Harne anwenden. Normaler Harn giebt auf diesem Wege allerdings keine blaue Chloroformlösung. Im Harne vom Hunde nach Fleischfütterung fanden sich 7 Mgrm. in 100 C.-C. (Virchow's Arch. **68**; Med. C.-Bl. **15.** 382.)

Parodi und **Mascazzini,** *Quantitative Bestimmung des Zinks auf elekrolytischem Wege.* (Gazz. chim. Ital. **7.** 222; vgl. C.-Bl. 1877. 146.)

E. Reichardt, *Prüfung des Weines auf Glycerin.* Der Gehalt des normalen Weines an Glycerin beträgt nach Pasteur im Liter etwa 6—8 Grm. (neben 1—1,5 Grm. Bernsteinsäure). In neuerer Zeit wird jedoch das Glycerin als Versüssungsmittel des Weines gebraucht (Scheelisiren) und werden dann 1—3 Vol.-Proc., d. h. 1—3 Lit. auf 100 Lit. Wein zugefügt. Vf. hat die von Pasteur angewandte Bestimmungsmethode für das Glycerin in folgender Weise vereinfacht. Der Wein wird zur Trockne gedampft, das dadurch erhaltene Weinextrat mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, wodurch Bernsteinsäure und Glycerin gelöst werden, ausgezogen und diese Lösung mit gelöschtem Kalk bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Hierdurch werden Bernsteinsäure und Zucker in die in Alkohol unlöslichen Kalkverbindungen übergeführt. Man verdunstet zur Trockne, kocht den Rückstand mit 90proc. Alkohol aus und erhält ein Filtrat, welches nur Glycerin enthält.

Dieses bleibt beim Abdampfen des Alkohols völlig rein und fast farblos zurück. Die Versuche haben sehr übereinstimmende Resultate gegeben. Bei völlig reinem Wein erhielt Vf. zwischen 0,978 und 1,667 p. c. Glycerin. Bei gallisirten Weinen findet sich in der alkohol. Lösung gleichzeitig der von Neubauer beobachtete dextrinähnliche Körper, leicht erkennbar in der Verdickung des Abdampfrückstandes. Derselbe kann dann noch vom Glycerin geschieden werden durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol oder auch Zusatz von Aether, wo dann dieser aus dem Stärkezucker herührende Körper hinterbleibt. (Arch. Pharm. [3] **10**. 408.

H. Hager, Ueber *Bestimmung der freien Fettsäuren in den fetten Oelen.* Zu diesem Zwecke hat Burstyn einen Apparat construirt, den er Oelsäuremesser nennt und für dessen Verfertigung Heinr. Kappeler jun. Wien V., Kettenbrückgasse 9, das ausschliessliche Recht besitzt (s. 1875. 665). Die Mangelhaftigkeit dieses Instrumentes ist bereits von Merz (S. 329) hervorgehoben. Vf. lenkt die Aufmerksamkeit auf ein von ihm in der „Pharmac. Praxis" angegebenes Verfahren, welches für die meisten Fälle genügen dürfte: Gleiche Volumen Oel und Natroncarbonatlösung (bereitet aus 1 Thl. krystallisirtem Natroncarbonat u. 3 Thl. destillirtem Wasser) werden eine halbe Stunde unter wiederholtem Umschütteln im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten giebt man etwas Petroläther dazu, schüttelt um und lässt absetzen. Die Oelschicht wird decantirt und der Petroläther durch Abdampfen beseitigt. Aus der wässerigen Flüssigkeit kann durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und heissem Wasser die Oelsäure abgeschieden werden etc. Viele Oele enthalten von Hause aus geringe Mengen Fettsäure, welche jedoch 1 p. c. selten übersteigen. Der natürliche Säuregehalt eines fetten Oeles kann in gleicher Weise bestimmt werden. Behufs Prüfung, ob ein Oel säurefrei ist, schüttelt man eine kalte Natroncarbonatlösung (aus 1 Thl. krystall. Natroncarbonat und 3 Thln. Wasser) mit einem gleichen Volumen des Oeles und stellt eine Viertelstunde an einen warmen Ort. Säurefreies Oel scheidet sich klar oder ziemlich klar ab, die Natroncarbonatlösung zwar etwas trübe, aber immer durchscheinend lassend. Bei Gegenwart von Fettsäure ist die Oel- wie die wässerige Schicht einer Emulsion ähnlich. (Pharm. Centralh. **18**. 145.)

H. Hager, *Gallusgerbsäure, ein Reagens auf Ammon.* Gallusgerbsäure gehört bekanntlich zu den Alkaloidreagentien, insofern die meisten Alkaloide damit Niederschläge erzeugen. Um sich hier vor Irrungen zu bewahren, ist es wichtig zu wissen, dass die Gallusgerbsäure in neutralen Lösungen der Ammonsalze mit schwachen Säuren weisse Niederschläge bewirkt, z. B. in Lösungen des Ammonacetates. In Lösungen der Ammonsalze mit starken Säuren, z. B. des Salmiaks, Ammonsulphates, bewirkt Gerbsäure keinen Niederschlag, dieser erfolgt aber sofort, wenn man einen genügenden Zusatz von Natronacetatlösung macht. Diese Reaction ist zwar längst bekannt, jedoch waren die näheren Umstände, unter welchen sie erfolgt, nicht näher bestimmt, man glaubte nur, dass eine Fällung in concentrirten Ammonsalzlösungen erfolge. (Pharm. Centralh. **18**. 129.)

E. Schmidt, *Prüfung des Bienenwachses auf Harz.* Die Methode ist eine Modification der Donath'schen (1872. 600) und wird in folgender Weise ausgeführt: 5 Grm. des zu untersuchenden Wachses werden in einem Kolben mit der vier- bis fünffachen Menge roher Salpetersäure (spec. Gew. 1,32—1,33) zum Sieden erhitzt und eine Minute lang darin erhalten; hierauf fügt man ein gleiches Volum kaltes Wasser und unter Umschütteln dann so viel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Giesst man hierauf die alkalische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Wachse in ein cylindrisches Gefäss, so besitzt dieselbe bei reinem Wachs nur eine gelbe Farbe, bei Wachs, welches mit Harz verfälscht ist, in Folge der entstandenen Nitroproducte, dagegen eine mehr oder minder intensive rothbraune Färbung. Da die Methode eine colorimetrische ist, so wird es sich empfehlen, gleichzeitig ein notorisch reines Wachs, welches ja in kleinen Quantitäten zum Vergleiche leicht zu beschaffen und hierzu aufzubewahren ist, in analoger Weise zu behandeln und wird man dann schon bei dem Kochen mit Salpetersäure beobachten, dass bei harzhaltigem Wachs die Einwirkung eine ungleich heftigere ist als bei dem harzfreien. Ein Zusatz von 1 p. c. Colophonium liess sich so noch mit grosser Schärfe erkennen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 837.)

8. Technische Chemie.

E. Priwoznik, Ueber das *Bronziren von Medaillen aus Kupfer.* (Pol. J. **224**. 313.)

O. Silvestri, Ueber *galvanische Vernickelung.* Vf. theilt die Zusammensetzung von Bädern mit, in welchen sich Sulphat, Nitrat und Chlorür des am besten zur galvanischen Vernickelung anderer Metalle eignen und bespricht die Bedingungen, welche man bei Anwendung dieser Bäder einzuhalten hat. (Ber. Chem. Ges. **10**. 889.)

Berthelot, *Zusammensetzung eines alten, in einem zugeschmolzenen Glasgefässe enthaltenen Weines.* Vf. fand im Museum Borely zu Marseille in einem Glasgefässe von eigenthümlicher Form, welches wenigstens 1600—1700 Jahre alt war, einen Wein eingeschmolzen,

welchen er analysirte. Die Zusammensetzung desselben war in 1 Lit.: 45,0 C.-C. Alkohol, 3,6 Grm. nicht flüchtige Säuren (Weinsäure), 0,6 Grm. zweifach weinsaures Kalium, 1,2 Grm. Essigsäure, etwas weins. Calcium und Spuren von Essigäther. Die Flüssigkeit verhielt sich also wie ein alkoholarmer, schon etwas sauer gewordener Wein. (C. r. 84. 1060.)

Ueber das Gay-Lussac'sche Volumgesetz,

von

A. Wurtz.

In seiner letzten Abhandlung (S. 394) bemerkt Sainte-Claire Deville, dass er das Gay-Lussac'sche Gesetz in einem anderen Sinne auffasse als Vf. Dies ist richtig. Vf. ist stets von der Ansicht ausgegangen, dass das Gay-Lussac'sche Gesetz die einfachen Relationen ausdrückt, welche 1. zwischen den Volumen von Gasen, die sich miteinander verbinden, und 2. zwischen dem Volum der Gascomponenten u. dem des resultirenden Gases bestehen. Nach Deville's Auffassung soll das genannte Gesetz die Relation bestimmen, welche zwischen den Aequivalentgewichten und den Gasvolumen der Substanzen besteht, die sich miteinander verbinden. Allerdings hat Gay-Lussac auch darauf hingewiesen, dass eine Relation zwischen den Gas- und Dampfdichten der einfachen Körper und deren Aequivalenten besteht, und diese Relation ergiebt sich nothwendig aus der Einfachheit der Verhältnisse, in welchen sich die Gase verbinden. Später hat man die genannte Relation in der Weise ausgedrückt, dass man sagte, die Atomgewichte seien den Gas- oder Dampfdichten proportional, was nichts anders bedeutet, als dass gleiche Gas- oder Dampfvolumen einfacher Körper die gleiche Anzahl von Atomen enthalten. Dieser Satz ist aber nicht allgemein gültig, denn der Phosphor und das Arsen, sowie das Quecksilber, das Cadmium bilden Ausnahmen davon. Man hat daher vorgezogen, jenen Satz anders zu formuliren und die Proportionalität auf das Molecularvolumen zu beziehen, indem man sagte: „Gleiche Volumen von Gasen oder Dämpfen enthalten eine gleiche Anzahl von Molekülen". Bekanntlich hat zuerst Avogadro im Jahre 1811 darauf hingewiesen, wobei er das, was wir heute mit Moleküle bezeichnen, „molécules intégrantes" nannte, und sein Gesetz so formulirte, dass nach ihm die „molécules intégrantes" der einfachen Gase aus einer bestimmten Anzahl Elementarmoleküle oder Atome bestehen. Im Jahre 1814 sprach Ampère dieselben Ideen aus. Nach ihm bestehen die „particules" (Moleküle) von Chlor und Wasserstoff aus einer bestimmten Zahl von „molécules" (Atomen). Diese Ansicht, dass die Moleküle der einfachen Gase aus Atomen von gleicher Natur bestehen, wurde später von Dumas in der Weise zum Ausdruck gebracht, dass bei der Verbindung von Chlor u. Wasserstoff die Atome dieser einfachen Körper sich spalten. Wir sagen heute nach dem Vorgange Gerhardt's, dass die Moleküle von Chlor und Wasserstoff, deren jedes aus 2 Atomen besteht, bei der Verbindung sich spalten. Dies ist offenbar derselbe Gedanke. Aber, kann man sagen, ist es möglich, dass die Atome eines und desselben einfachen Körpers sich miteinander verbinden können? Gewiss muss man dies zugeben, denn Thatsachen sprechen dafür. Das Ozon ist eine Verbindung von Sauerstoff mit Sauerstoff, was selbst Deville anerkennt, indem er die Formel des Ozons O_3 schreibt. Mit dem Ozon vergleicht er richtig den Schwefel, wie er im Dampfe von 500°. existirt, dessen Molecularcondensation der Formel S_6 entspricht. Hiernach kann es gar keine Schwierigkeiten bieten, dass die Moleküle des Phosphors und Arsens 4 Atome enthalten, und dass diese Atomverbindung bei Temperaturen, mit denen Mitscherlich und später Deville und Troost gearbeitet haben, noch nicht zerfallen. Wer aber will behaupten, dass bei noch höheren Temperaturen,

z. B. bei der des elektrischen Funkens, wo diese Elemente Linienspectren zeigen, wie solche für die isolirten Elemente charakteristisch zu sein scheinen, nicht dennoch zerfallen?

Wenn nun aber Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor etc. aus 2 Atomen bestehen, müsste man dann nicht annehmen, dass die letzteren eine gewisse Verwandtschaft zu einander besitzen? In der That ist es so und man kann zur Stütze dieser Ansicht auf physikalische und chemische Thatsachen recurriren. Ohne auf die ersteren näher einzugehen, erinnert Vf. daran, dass nach Brodie der Wasserstoff sich in der That mit Wasserstoff verbinden kann, wie aus der Wechselzersetzung des Kupferhydrürs und des Chlorwasserstoffes hervorgeht; dass ferner die Affinität des Sauerstoffes zum Sauerstoffe durch die reciproke Reduction gewisser Superoxyde (Silberoxyd und Wasserstoffsuperoxyd, Uebermangansäure und Wasserstoffsuperoxyd) dargethan ist. Die Affinität des Stickstoffes zum Stickstoffe scheint durch die Existenz der Azo- und Diazoverbindungen bewiesen und die Affinität des Kohlenstoffes zum Kohlenstoffe eigentlich in der ganzen organischen Chemie, d. h. durch die gegenwärtig fast allgemein angenommene Verkettung der Kohlenstoffatome innerhalb der organischen Moleküle.

Deville spricht sich ferner dahin aus, dass die Condensation mehrerer Atome gleicher Natur in einem Moleküle „die Avogadro'sche Hypothese compromittire". Dies kann nicht zugegeben werden; denn im Gegentheile erklärt gerade diese Hypothese jene Thatsachen in sehr einfacher Weise, indem sie sagt, dass in gleichen Gasvolumen von Wasserstoff, Sauerstoff, Ozon, Stickstoff, Chlor, Schwefeldampf bei 500 und bei 1000°, Phosphor-, Arsen-, Quecksilber-, Cadmiumdampf die gleiche Zahl von Molekülen, aber nicht von Elementaratomen enthalten ist. In der Schreibweise der Formeln drückt man dies durch folgende Symbole aus: H_2, O_2, O_3, N_2, Cl_2, S_2, S_6, P_4, As_4, Cd, Hg = 2 Volumen.

Gleiche Volumen dieser Gase oder Dämpfe enthalten nicht die gleiche Zahl von Atomen; noch weniger enthalten sie die gleiche Zahl von „Aequivalenten". Ueber diesen Punkt erklärt sich Vf. mit Deville vollständig einverstanden. Letzterer bemerkt, dass äquivalente Mengen Sauerstoff, Chlor, Chlorwasserstoff und Salmiakdampf nicht das gleiche Volum einnehmen und erklärt dies, indem er sagt, dass, um 39 Grm. Kalium in Oxyd oder Chlorid zu verwandeln, 5,6 Lit. Sauerstoff, 11,2 Lit. Chlor oder 22,4 Lit. Chlorwasserstoff oder 44,8 Lit. Salmiakdampf nöthig sind (letzterer ist dissociirt, doch kommt dies hier nicht in Betracht). Diese Mengen sind in der That genau äquivalent u. in der Aequivalentbezeichnung drückt man die Körper, um die es sich handelt, und die Producte ihrer Reaction durch die Formeln K, O, Cl, HCl, NH_4Cl, KO, KCl aus.

Allein wenn man über Kalium einen Strom von Antimonchlorür leitet, so bedarf man 7,5 Lit. zu jener Umwandlung; denn diese 7,5 Lit. enthalten 11,2 Liter Chlor. Welches würde hiernach die mit HCl oder KCl äquivalente Menge Antimonchlorür sein? Offenbar $Sb^1/_3Cl$. Die Formeln $Sb^1/_3Cl$, $Sb^1/_3O$ repräsentiren also äquivalente Mengen von KCl und KO. Sind denn nun aber diese Formeln für das Antimonchlorür oder das Antimonoxyd jemals in Gebrauch gewesen? Nein, sondern man verdreifacht vielmehr die Formeln, indem man sie $SbCl_3$ und SbO_3 schreibt. Dies ist eine Inconsequenz, und an solchen wimmelt die frühere Schreibweise. Die Bezeichnung der Sesquioxyde, um welche in der Wissenschaft so lange Discussionen geführt worden sind, die Entdeckung ihrer Salze, sowie die Entdeckung der mehrbasischen Säuren haben gezeigt, dass das Princip der Aequivalenz als allgemein gültig weder für alle Verbindungen noch für alle Reactionen aufrecht erhalten werden kann. KO und Al_2O_3 sind nicht äquivalent. Denn das erstere braucht zu seiner Sättigung SO_3 und das zweite $3SO_3$. Gay-Lussac hat dies wohl verstanden, indem er schrieb KO und $Al^3/_2O$. Dies sind allerdings äquivalente Mengen, denn sie enthalten die gleiche Menge Sauerstoff und verbinden sich mit der gleichen Menge Säure.

NO_5 und PO_5 sind gleichfalls nicht äquivalent, denn das erste verbindet sich mit AgO und das zweite mit 3 AgO. Die äquivalenten Mengen von Nitrat und Phosphat sind also NO_5,AgO und $^1/_3(PO_5)$,AgO.

Richter* hat sich hierüber nicht getäuscht. In seinen Tabellen, welche durch Fischer zusammengestellt worden sind, giebt er für die Gewichte der Säuren u. der Basen, welche sich gegenseitig neutralisiren, Zahlen, die den wirklichen Aequivalenten entsprechen. Die von ihm für die Phosphorsäure (979) und für die Salpetersäure (1405) gegebenen Zahlen repräsentiren nach den Analysen der damaligen Zeit die wahren Aequivalente, d. h. die Mengen, welche das gleiche Gewicht eines Alkalis, z. B. 2222 Baryt neutralisiren. Es folgt daraus, dass, wenn man $SbCl_3$, $SbCl_5$, Al_2O_3, Fe_2O_3, PO_5, $Al_2O_3 3SO_3$, $PO_5 3AgO$ schreibt, man das Princip der Aequivalenz verwirrt. Denn weder die Atome, noch die Moleküle, noch die Reactionen, durch welche diese entstehen, sind untereinander äquivalent.

Wenn uns nun das Gay-Lussac'sche Gesetz lehrt, dass sich verbinden:

1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor,
2 „ „ 1 „ Sauerstoff,
3 „ „ 1 „ Stickstoff,

so folgt, dass die in gleichen Volumen Chlor, Sauerstoff und Stickstoff enthaltenen materiellen Theilchen nicht das gleiche Verbindungsvermögen für Wasserstoff besitzen, und diese materiellen Theilchen sind es, welche wir Atome nennen, weil man ihnen irgend einen Namen geben musste. Die so entstandenen Verbindungen sind nun auf 2 Volumen condensirt:

$$HCl = 2\,Vol.,\ H_2\Theta = 2\,Vol.,\ H_3N = 2\,Vol.;$$

und wir können hinzufügen $H_4C = 2$ Vol.

Also die Atome der Elemente sind untereinander nicht äquivalent, weil sie sich mit verschiedenen Mengen eines und desselben anderen Elementes verbinden. Dies nennt man bekanntlich Atomigkeit oder Valenz. Der Name mag gut oder schlecht gewählt sein: er drückt aber ein Factum aus u. dieses Factum steht in voller Uebereinstimmung mit dem Gay-Lussac'schen Gesetze.

Die chemischen Moleküle und Reactionen, welche zu ihrer Entstehung führen, sind ebenfalls nicht äquivalent. Nehmen wir z. B. die Reaction der Salzsäure auf verschiedene mineralische Hydrate:

$$K\Theta H + HCl = KCl + H_2\Theta,$$
$$Mg(\Theta H)_2 + 2\,HCl = MgCl_2 + 2\,H_2\Theta,$$
$$Bi(\Theta H)_3 + 3\,HCl = BiCl_4 + 3\,H_2\Theta.$$

Die drei Metallhydrate sind untereinander nicht äquivalent, ebenso wenig wie die drei daraus entstandenen Chloride. Demnach sind auch diese drei Reactionen keinesweges äquivalent. Vf. hat in diesen letzten Formeln die atomistische Bezeichnungsweise angewendet, nach welcher man das Wasser $H_2\Theta$ schreibt. Warum substituirte denn Berzelius diese Formel für die Dalton'sche HO? Deshalb, weil 2 Vol. Wasserdampf, welche 18 wiegen, wenn 1 Vol. Wasserstoff 1 wiegt, 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff einschliessen, in Uebereinstimmung mit dem Gay-Lussac'schen Gesetze. Dieses Sauerstoffvolum, 16 Mal so dicht als ein Wasserstoffvolum, repräsentirt 1 Atom. Liegt hierin etwas Neues? Nein, $H_2\Theta$ ist eine alte Formel, welche sich eben auf die Gay-Lussac'schen Entdeckungen stützt und in welcher H_2 2 Vol. Wasserstoff und O 1 Vol. Sauerstoff repräsentirt, und das Verhältniss 2:16 ist dasselbe wie 1:8.

---

*Mit Unrecht wird Wenzel von Deville angeführt. Es ist bekannt, dass Richter zuerst die Proportionalität zwischen den Säure- und den Basenmengen, welche sich gegenseitig neutralisiren, dargethan hat.

Vf. hat ferner in den obigen Gleichungen $\overline{Mg}Cl_2$ geschrieben, indem er das neuere Atomgewicht für Magnesium zu Grunde legte, welches man, wie das vieler anderen Metalle, verdoppelte, um es mit dem Gesetze von DULONG u. PETIT in Einklang zu bringen. Die Formeln $\overline{Mg}Cl_2$, $\overline{Ca}Cl_2$, $\overline{Ba}Cl_2$, $\overline{Pb}Cl_2$ etc. sind übrigens auch nicht neu. Schon in dem Traité de Chimie appliquée aux Arts von DUMAS (1830) liest man Bd. 2. S. 344 und 384:

Chlorbarium: 1 At. Barium und 2 At. Chlor
Chlormagnesium: 1 At. Magnesium und 2 At. Chlor etc.

Wenn man ferner die Tabelle der Atomgewichte und atomistischen Formeln einer grossen Zahl von anorganischen Verbindungen vergleicht, welche THENARD in seinem Traité de Chimie 5. 449 giebt, so findet man dieselben Formeln und noch viele andere, welche mit den neueren factisch übereinstimmen. Diese letzteren sind daher durchaus nicht complicirter, im Gegentheil sie sind einfacher, denn wir schreiben nicht mehr H_2Cl_2, N_2H_6, K_2Cl_2 etc., sondern HCl, NH_3, KCl etc. Die beiden ersten Formeln wurden von GERHARDT deshalb angenommen, um sie in Uebereinstimmung mit der Dampfdichte zu bringen. Hiernach fällt also auch der Vorwurf weg, nach welchem die gegenwärtig gebräuchliche Schreibweise eine neue Complication in den Formeln der anorganischen Chemie hervorgebracht haben soll. Bezüglich der organischen Formeln ist es unnöthig, die Frage weiter zu discutiren. In der That wird man vergebens geltend machen wollen, dass die Formeln für den Alkohol und die Essigsäure, $\overline{C}_2H_6\overline{O}$, und $\overline{C}_2H_4\overline{O}_2$ complicirter sind als die Aequivalentformeln $C_4H_6O_2$ und $C_4H_4O_4$.

Vf. resumirt seine Betrachtungen dahin, dass das System der chemischen Aequivalente, welches bis zum Jahre 1840 vorgezogen wurde, den Gay-Lussac'schen Entdeckungen über die gegenseitige Verbindung der Gase keine Rechnung trägt, und dass die Wiedereinführung des Principes der Aequivalenz in die chemische Schreibweise die Wissenschaft zu den Zeiten von DALTON, WOLLASTON u. RICHTER zurückführen würde. Dies wäre aber ein Anachronismus oder vielmehr ein Rückschritt, und die Wissenschaft schreitet nicht zurück. (C. r. 84. 1183.)

Kleine Mittheilungen.

Beschreibung eines neuen patentirten Temperaturregulators, für Gas und andere Wärmequellen. Das Princip dieses nach Angabe von O. NAUMANN von der Firma FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig gefertigten und beziehbaren Regulators besteht im Wesentlichen darin, dass, sobald die Temperatur des warm zu haltenden Gefässes den gewünschten Grad im Geringsten überschreiten will, eine bestimmte Menge Quecksilber auf eine an der Aussenwand jenes Gefässes angebrachte Waagevorrichtung gedrängt und durch die jetzt entstehende Bewegung der Waage die Gas-, resp. Ligroinflammen verkleinert, hingegen durch Zurückgehen der Waage vergrössert werden, sobald Abkühlung eintreten will. — Die lästigen Störungen, welche durch Schwankungen des atmosphärischen, resp. des Gasdruckes auf dergl. Regulatoren zumeist ausgeübt werden, sind bei dem fraglichen Regulator völlig beseitigt. Die Apparate, in welche der Regulator untrennbar eingefügt ist, sind je nach Bedarf für Gas- oder Ligroinheizung eingerichtet und werden in den verschiedensten Grössen und zu den verschiedensten Zwecken der Technik geliefert, besonders auch zur Anstellung von Brütversuchen. Für Ligroinheizung würde, falls die Apparate sehr gross sind oder auf hohe Temperaturen eingestellt werden sollen, noch eine Reservelampe nöthig sein.

Dieser Apparat hat in meinem Laboratorium bereits zu Keimungsversuchen gedient und sich vollkommen bewährt. Prof. W. KNOP.

Ueber den Galizischen Ozokerit und das Ceresin, von J. GRABOWSKI. Der galizische Ozokerit kommt hauptsächlich in Boryslaw bei Drohobycz und in Dzwiniacz bei Stanislawow vor. Beide Ortschaften liegen am nördlichen Fusse des Karpathengebirges; die Formation ist miocén und von einiger Wichtigkeit in Bezug auf ihre Petroleumquellen. Die Productionsmenge erreichte im Jahre 1875 die Höhe von 20 Mill. Kilogrm., wovon allein über 18 Mill. Boryslaw lie-

ferte. Nach F. v. Hauer beweisen die grossen Salzkrystalle, welche man im Ozokerit (Erdwachs) findet, und die in den Petroleum führenden Schichten entspringenden Salzquellen, dass diese Schichten zu der Zone der neogenen Kalkformation gehören. Sie enthalten sowohl das flüssige Oel als auch das feste Erdwachs theils in mehr oder weniger regelmässigen Betten, theils in Spalten u. Höhlungen. Die Ausbeutung geschieht mittels Schächten und Stollen, von denen die ersteren 40 bis 80 Mtr. tief und 1 Mtr. weit, die letzteren im Allgemeinen sehr kurz sind, weil die Ventilation sehr primitiver Art ist, und Gase in bedeutender Menge zugegen sind. Die Schächte gehen Anfangs durch 8—10 Mtr. groben Sand, dann durch blauen Lehm und plastischen Thon, welcher zahlreiche Lagen von Mergel, Schiefer und Sandstein enthält. In diesem Thone stösst man, gewöhnlich in einer Tiefe von 40—50 Mtr., auf Pelroleum und Ozokerit. Letzterer bildet Klumpen oder Lager von 1—3 Fuss Dicke, die Klumpen mitunter mehrere Hundert Kilogramm schwer.

Dieser natürliche Ozokerit ist durchscheinend, rein honiggelb von Farbe, und so hart wie gewöhnliches Bienenwachs. Häufiger trifft man jedoch den Ozokerit in dünnen Lagen und kleinen Stücken an, welche von der Gangart getrennt werden müssen. Die kleinsten Stücke kann man nur durch einen Waschprocess gewinnen.

Ausser diesem reinen Ozokerit giebt es noch mehrere Varietäten, welche sich davon durch Härte und Farbe unterscheiden. Die beste Qualität muss rein gelb oder grünlich aussehen u. sich leicht zwischen den Fingern kneten lassen; nach dem Umschmelzen bildet es das Prim-Erdwachs, welches durchgängig zur Bereitung des Ceresins dient. Die geringeren Arten sind schwarz und entweder sehr weich (wegen eines Gehaltes an Petroleum) oder sehr hart, vom Ansehen des Asphaltes und schwer schmelzbar. Diese Arten verwendet man hauptsächlich zur Gewinnung von Paraffin. Zuweilen findet man auch Ozokeritstücke, welche sehr fest, von der Härte des Gypses sind, über 100° C. schmelzen und Dichroismus zeigen (im auffallenden Lichte dunkelgrün u. im durchgehenden rein gelb aussehen).

Die Zusammensetzung des Ozokerits wird am besten durch die Formel C_nH_{2n} ausgedrückt. Ueber seine Entstehung hat man bis jetzt nur Vermuthungen. Dem Vf. ist es sehr wahrscheinlich ein Product der Oxydation und Verdichtung von Petroleum-Kohlenwasserstoffen. Wir wissen, dass Kohlenwasserstoff, wie z. B. das Naphtalin, bei ihrer Oxydation keine Sauerstoff enthaltenden Producte, sondern Dinaphthyl bilden:

$$2\,C_{10}H_8 + O = (C_{10}H_7)_2 + H_2O$$

Unterliegen einer ähnlichen Oxydation das Hexan oder Octan, so erhält man Verbindungen von der Formel C_nH_{2n}, welche sich wiederum mit Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe verdichten können und so Anlass zur Bildung sehr complicirter Kohlenwasserstoffe von hohem Schmelzpunkte geben, z. B.

$$1.\ 2\,C_8H_{16} + O_2 = C_{16}H_{32} + 2\,H_2O.$$
$$2.\ C_{16}H_{32} + C_8H_{16} + O = C_{24}H_{48} + H_2O.$$

Durch diese Hypothese kann die Entstehung des Petroleums auf eine Oxydation des Sumpfgases zurückgeführt, und so der enge Zusammenhang zwischen Ozokerit, Petroleum und Steinkohle auf sehr einfache Weise erklärt werden.

Wie oben bemerkt, wird der rohe Ozokerit von der Gangart durch Schmelzen befreit und auf Paraffin oder Ceresin verarbeitet. Die Operation wird entweder durch directes Feuer oder durch Dampf ausgeführt. Im ersten Falle bringt man den Ozokerit in eiserne Kessel von etwa anderthalb Meter Durchmesser und einem Meter Tiefe, erhitzt zum Schmelzen, zieht das Flüssige ab, lässt zum Rückstande Wasser treten und erhitzt — diesmal mittels Dampf — abermals, wobei der noch vorhandene Rest des Ozokerites sich auf dem Wasser ansammelt. Nachdem dieser Rest mit dem vorigen vereinigt worden ist und die anhängenden Unreinigkeiten in der Ruhe sich abgelagert haben, giesst man das klare Fluidum in eiserne Formen, welche 50 bis 60 Kilogrm. fassen und versendet das Product in solchen Blöcken.

Es kommen hauptsächlich 2 Sorten Ozokerit in den Handel, welche als Prima und Secunda unterschieden werden. Prima soll keine erdigen Einmengungen enthalten, in dünner Schicht durchscheinend, grünlichbraun bis gelb gefärbt sein. Secunda ist dunkelbraun, matt, weicher und mit Unreinigkeiten durchsetzt. Beide dienen zur Gewinnung theils von Paraffin und Beleuchtungsölen, theils von Ceresin. Zu ersterem Zwecke unterwirft man den Ozokerit in Quantitäten von 700 bis 1000 Kilogrm. der Destillation aus eisernen Retorten über freiem Feuer und erhält dabei:

Benzin	2 bis 8 p. c.
Naphtha	15 „ 20 „
Paraffin	36 „ 50 „
Schwere Oele (Schmieröle)	15 „ 20 „
Rückstand (Cooks)	10 „ 20 „

Für das Ceresin verwendet man nur den reinsten Ozokerit. Die Behandlung geschieht mit Schwefelsäure und Thierkohle, die Einzelnheiten davon werden aber geheim gehalten und sind durch Patente geschützt. Im Allgemeinen schmilzt man den Ozokerit mit concentrirter Schwefelsäure u. dem kohligen Rückstande von der Fabrication des gelben Blutlaugensalzes, presst, behandelt aber-

mals mit solchem Rückstande und filtrirt. 100 Thle. Prima geben 60 bis 70 Thle. weisses Product, welches in seinen Eigenschaften dem weissen Bienenwachse sehr nahe steht und deshalb Ceresin genannt worden ist. Durch Färben ertheilt man ihm das Ansehen gelben Wachses. (Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-V.; Pharm. Centralh. 18. 139.)

Technische Notizen.

Neue Copirtinte, nach W. Gintl. Bekanntlich werden die besten Sorten der Copirtinte in der Art bereitet, dass man eine Lösung von Blauholzextract (etwa 10° B.) oder einen Blauholzabsud mit einigen Procenten Alaun versetzt und dieser Brühe, zur Erzielung besserer Copirbarkeit, neben Zucker, Glycerin oder Kochsalz zusetzt. Solche Tinten haben eine violette Nuance, schreiben violet und dunkeln auf dem Papiere allmälig nach. Die abgenommenen Copien sind Anfangs sehr blass und nehmen erst allmälig eine dunklere Färbung an. Neuestens nun kommt unter dem Namen „Pariser Copirtinte" eine Tinte in den Handel, welche sich von der gewöhnlichen Copirtinte dadurch unterscheidet, dass sie flüssig mehr weniger gelbroth erscheint, am Papiere jedoch sehr rasch sich bläut und directe deutlich blauschwarze Copien liefert, zudem aber sich lange flüssig erhält, nicht so wie die gewöhnlichen violetten Corpirtinten rasch dick und satzig wird und leicht u. vollkommen copirt. Versuche, diese Tinte herzustellen, führten zu folgendem Resultate. Eine 10° B. starke Lösung von Blauholzextract wird mit 1 p. c. Alaun und sodann mit so viel Kalkwaser versetzt, dass ein bleibender Niederschlag sich bildet. Diese Masse wird sodann mit einigen Tropfen einer schwachen Chlorkalklösung versetzt und zwar so viel, dass eben eine deutlich blauschwarze Färbung des Breies erzielt wird, sodann wird tropfenweise so viel von verdünnter Salzsäure zugesetzt, bis eben eine deutlich rothe Lösung entstanden ist. Diese Lösung wird nun leicht gummirt und mit 0,5 p. c. Glycerin versetzt. Das so gewonnene Präparat hat alle Eigenschaften der Pariser Copirtinte. Offenbar ist die geringe Menge von Chlorcalcium, die sich bei disser Procedur bildet, der Copirfähigkeit der Tinte sehr förderlich, während der jedenfalls nur äusserst geringe Ueberschuss von freier Salzsäure das Flüssigbleiben der Tinte bedingt, indem er die Blauholz-Thonerde und Kalklacke in Lösung hält, beim Eintrocknen der Schriftzüge aber allmälig entweicht, oder durch die Spuren von Alkalien in der Papiermasse neutralisirt wird und sohin den blauschwarzen Farblack zur Abscheidung kommen lässt. Jedenfalls hat man sich vor einem grösseren Ueberschusse an Salzsäure ebenso wohl zu hüten, wie vor der Anwendung von zuviel der Chlorkalklösung. (Techn. Bl. 1877. 45.)

Eine schöne Schildpatt-Imitation wird hergestellt, indem man schwach gelblich gefärbte conc. Gelatinelösung warm auf Glasplatten aufgiesst und dann auf die halb erstarrte Gelatine erst hellbraun gefärbte, dann dunkelbraune Gelatine flüssig auftropft, so dass ein schildpattähnliches Muster entsteht. Nach dem Erkalten und Trocknen lässt sich die Gelatine mit glänzend glatter Oberfläche vom Glase abziehen. Um diese Schildpatt-Imitation haltbarer und mehr wasserbeständig zu machen, ist den Gelatinlösungen eine geringe Quantität von doppelt-chromsaurem Kali, 1:10, zuzusetzen, wodurch die Masse nach längerer Einwirkung des Lichtes zur Steinhärte erstarrt. (Must.-Ztg. 26. 182.)

Grosse Bessemerproductionen auf amerikanischen Hütten, von v. Tunzer. Die grösste Erzeugung fand im Januar d. J. auf den North-Chicago-Werken Statt, wo per Stunde mit 2 Convertern à 5 Tons 302 Ctr. Ingots erzeugt wurden bei 21 Mmtr. Chargendauer. Die amerikanischen Railsbestandtheile enthalten ziemlich gleichmässig 0,3—0,4 C, 0,09—0,12 P, 0,05—0,12 Si und 0,3—0,6 Mn. Zur Innehaltung dieser Grenzen giebt man sich besondere Mühe, während man in Deutschland bei den durch Concurrenz gedrückten Preisen auf möglichst billige Erzeugung Bedacht nimmt. (Kärnthner Ztschr. 1877. 128; B.- u. H.-Ztg. 36. 179.)

Vigorit, ein neues Sprengmittel, von O. Nordenfeldt. (Engl. Pat.) Diese Composition besteht aus 15—35 p. c. Kalisalpeter, 10—30 chlors. Kali, 15—35 Cellulose, 25—50 „Nitrolin". Die letzgenannte Substanz wird durch Zusammenreiben von 25—50 p. c. Salpetersäure, 50—75 Schwefelsäure und 5—20 Zucker, Melasse oder Honig in hölzernen oder Guttapercha-Gefässen bereitet. (Ber. Chem. Ges. 10. 720.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 30. **Chemisches Central-Blatt.** 25. Juli 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

R. Clausius, Ueber die *Behandlung der zwischen linearen Strömen und Leitern Statt findenden ponderomotorischen und elektromotorischen Kräfte* nach dem elektrodynamischen Grundgesetze. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 14.)

H. Herwig, Ueber *Bewegungserscheinungen an elektrisirtem Quecksilber in Glasgefässen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 73.)

F. Braun, Ueber *Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze in metallisch leitenden Körpern.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 95.)

E. Riecke, Zur *Theorie der unipolaren Induction und der Plücker'schen Versuche.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 110.)

L. Lommel, Bemerkungen über die *Polarisation des Regenbogens.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 147.)

E. Gerland, Zur Geschichte der *Erfindung des Areometers.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 150.)

2. Allgemeine Chemie.

A. Horstmann, Ueber ein *Dissociationsproblem.* (Ann. Chem. **187.** 48.)

A. W. Hofmann, Zur Geschichte der *Dampfdichtebestimmung.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 962.)

A. H. Pareau, Ueber die *Dampfspannungen bei der Dissociation krystallwasserhaltiger Salze.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 39.)

Jul. Thomsen, Ueber die *Bildungswärme der Chlorsäure.* Vergleichung seiner früher erhaltenen Resultate mit denen von Berthelot. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1026.)

Jul. Thomsen, Die *Lösungswärme der Chlor-, Brom- u. Jodverbindungen.* Zusammenstellung der wichtigsten Zahlenresultate der in den letzten 4 Jahren vom Vf. ausgeführten Untersuchungen über diesen Gegenstand. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1017.)

C. von Than, Die *Verbrennungswärme des Knallgases in geschlossenen Gefässen.* 1 C.-C. Knallgas von 0° und 760 Mmtr. Druck erzeugt bei der Verbrennung in geschlossenem Gefässe zu flüssigem Wasser 2,0293 Grammwärmeeinheiten. Nimmt man das Atomgewicht des Wasserstoffes 1 und das des Sauerstoffes 15,96 (Stass) u. geht von den durch Regnault bestimmten spec. Gewichten dieser Gase aus, so berechnet sich die Verbrennungswärme für 1 Grm. Wasserstoff unter den genannten Bedingungen zu 33,982 Grammwärmeeinheiten, während aus früheren Versuchen von Andrews sich die Zahl 33,970 berechnet. (Ber. Chem. Ges. **10.** 947.)

3. Anorganische Chemie.

A. Christomanos, Erwiderung gegen Meyer bezüglich des *Jodtrichlorides*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1007.)

Krauthausen, *Darstellung der Phosphorsäure.* 16 Pfd. (à 16 Unzen) Salpetersäure von genau 1,197 spec. Gew. werden in eine geräumige Retorte gebracht und 16 Unzen Phosphor in Stangen durch den Hals der schräg gelegten Retorte langsam u. vorsichtig hinabgleiten gelassen. Die Retorte wird in ein Sandbad gesetzt, doch nicht mit Sand umschüttet, und mit einem Schwefelsäureballon, der als Vorlage dient, verbunden. Dann erwärmt man vorsichtig, bis ein prasselndes Geräusch, welches von der beginnenden Oxydation des Phosphors herrührt, wahrzunehmen ist. Das Feuer wird jetzt entfernt. Die Oxydation geht nun ruhig weiter, bis nach etwa 4 bis 5 Stunden das prasselnde Geräusch aufhört. Sobald die Entwickelung salpetriger Dämpfe nachlässt, wird zur Oxydation des noch unangegriffenen Phosphorrestes das Feuer von Neuem angezündet und so lange mit Erhitzen fortgefahren, bis die Salpetersäure grösstentheils abdestillirt ist und der Retorteninhalt klar und farblos erscheint. Dieser wird in einer Porcellanschale so lange erhitzt, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, dann mit der dreifachen Menge destillirten Wassers vermischt und durch einen anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoff von dem im Phosphor vorhanden gewesenen Arsen befreit. Das Schwefelarsen trennt man durch Filtriren, lässt das Filtrat in gelinder Wärme bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches stehen, filtrirt nochmals ab und hat nun eine Lösung reiner Phosphorsäure, welche man durch Wasser auf die gewünschte Stärke bringt. Die abdestillirte Salpetersäure, welche ein spec. Gewicht von 1,12 bis 1,13 besitzt, wird durch Zusatz stärkerer Säure wieder auf 1,197 gebracht und kann zur Oxydation neuer Mengen Phosphor dienen. (Arch. Pharm. [3] **10.** 410.)

K. Heumann, Ueber ein *Silberultramarin.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 991.)

Jul. Thomsen, Darstellung einiger *Platinverbindungen. Kaliumplatinchlorür* wird gewonnen durch Reduction von feuchtem mit Wasser angerührten Kaliumplatinchlorid mittels feuchten Kupferchlorürs unter Erwärmen und Filtriren; aus dem Filtrate setzt sich beim Erkalten das Kaliumplatinchlorür in schönen rothen Krystallen ab. — *Chlorwasserstoffplatinchlorür* wird gewonnen, indem man eine heiss gesättigte Lösung des vorigen mit einer conc. Lösung von Chlorwasserstoffplatinchlorid versetzt, wobei sich durch Wechselzersetzung Kaliumplatinchlorid abscheidet, während in der Lösung das chlorwasserstoffsaure Platinchlorür zurückbleibt. — *Ammoniumplatinchlorür* bildet sich rasch und leicht aus der zuletzt erwähnten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Platinchlorür durch Zusatz einer äquivalenten Menge von Chlorammonium. — *Platinoxydulhydrat.* Dieses soll sich, wie die Lehrbücher angeben, durch Versetzen einer Lösung von Kaliumplatinchlorür mit kohlensaurem Natron bilden, nicht dagegen unter Anwendung von Kali- oder Natronlösung. Letzteres ist indess nicht richtig. Vf. erhielt, als er eine verdünnte Lösung von Kaliumplatinchlorür genau mit der zur Zersetzung nöthigen Menge Natronhydratlösung mischte u. zum Sieden erhitzte, eine glatte Zersetzung in Platinoxydulhydrat, welches sich als schwarzes Pulver absetzte. Dasselbe ist leicht löslich in verdünnter Chlor- und Bromwasserstoffs. u. wird selbst durch stark verdünnte Ameisensäure unter Kohlensäureentwickelung zu Metall reducirt. — *Kaliumplatinbromür* wurde erhalten durch Kochen von 1 Mol. Kaliumplatinchlorür und 4 Mol. Bromnatrium in wässeriger Lösung, Abfiltriren von dem entstandenen Chlornatrium und Abkühlen des Filtrates, wodurch das Bromür auskrystallisirt. — *Natriumplatinbromid.* Dasselbe wird gewöhnlich aus Bromwasserstoffplatinbromid mittels Bromnatrium dargestellt. Vf. gewann es leichter durch Vermischen einer conc. Lösung von Platinchlorid mit 6 Mol. Bromwasserstoffsäure, Erhitzen, Verflüchtigen des ausgeschiedenen Chlorwasserstoffes, Zusatz von 2 Mol. Bromnatrium (in etwas Wasser gelöst) u. Eindampfen zur Trockne, wonach durch Lösen und Umkrystallisiren das Salz rein erhalten wird. (J. pr. Chem. [N. F.] **15.** 294.)

4. Organische Chemie.

Jul. Thomsen, Die *partielle Zersetzung und die Esterbildung.* Vf. erinnert mit Bezug auf die S. 370 citirte Abhandlung van't Hoff's an eine von ihm im Jahre 1869 veröffentlichte Arbeit über die Berthollet'sche Affinitätstheorie (Pogg. Ann. **138.** 65), in welcher er genau zu denselben Resultaten gelangte wie der Genannte, indem er die bei der partiellen Zersetzung der Salze durch Säuren auftretende Wärmetönung mass und daraus die Grösse der Zersetzung ableitete. Vf. geht hierauf näher ein und kommt schliesslich zu dem Resultate, dass für die Esterbildung und für die partielle Zersetzung der Salze durch Säuren in wässeriger Lösung genau dieselben Gesetze gelten. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1023.)

W. Carleton-Williams, Ueber die *Derivate des Diisobutyls.* (J. Chem. Soc. 1877. **1.** (**31.**) 541; C.-Bl. 1877. 274.)

Ed. Grimaux, Verfahren zur *Darstellung der Tartronsäure.* Da die Dibrombrenztraubensäure, $C_3H_2Br_2O_3 = CHBr_2—CO—CO_2H$, ist, so hat Vf. versucht, die 2 Atome Brom durch 1 Atom Sauerstoff zu ersetzen, um den Körper $CHO—CO—CO_2H$ zu erhalten, welcher Mesoxalsäurealdehyd sein könnte. Zu diesem Zwecke liess er vorsichtig Baryt auf Dibrombrenztraubensäure einwirken. Die letztere war in ihrem 2—3fachen Gewichte Wasser gelöst und man fügte allmälig Barytwasser hinzu, indem man das Ganze bei einer Temperatur von 30—40° erhielt. Es entstand alsbald ein weisser Niederschlag; man fuhr mit dem Zusatze des Barytwassers so lange fort, bis dieser Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Das so erhaltene Bariumsalz wurde durch die berechnete Menge Schwefelsäure zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat im Vacuum verdunstet. Man erhielt eine krystallisirte Säure, welche man durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser reinigte. Die Analyse und Eigenschaften des Körpers identificirten denselben nicht mit dem genannten Aldehyd, sondern mit der Tartronsäure $C_3H_4O_5$. Sie stellt weisse, in Wasser und Alkohol sehr lösliche, in Aether ziemlich lösliche Krystalle dar, deren Schmelzp. nicht genau bestimmt werden konnte. Die Krystalle erweichen schon bei 142° und beginnen sich bei 145° zu zersetzen. Die Säure giebt mit conc. Lösungen von essigs. Kalk und essigs. Baryt Niederschläge, welche in viel Wasser löslich sind; sie schlägt gleichfalls die Lösung des essigs. Kupfers nieder. Diese Bildung der Tartronsäure ist der der Glykolsäure und der Oxals. durch Einwirkung von Alkalien auf überschüssige Glyoxylsäure analog. Hierbei treten bekanntlich 2 Mol. der Aldehydsäure in Reaction, von denen das eine sich auf Kosten des anderen reducirt:

$$\underset{\text{Glyoxyls.}}{2\,C_2H_2O_3} + H_2O = \underset{\text{Glykols.}}{C_2H_4O_3} + \underset{\text{Oxals.}}{C_2H_2O_4}$$

Wenn der Baryt auf Dibrombrenzweinsäure reagirt, so bildet sich in der ersten Phase der Reaction Mesoxalsäurealdehyd, $CHO—CO—COOH$; aber dieser Körper, welcher zugleich Aldehyd und Aceton ist, oxydirt sich seinerseits in seiner Eigenschaft als Aldehyd und reducirt sich in seiner Eigenschaft als Aceton; einfacher: er hydratisirt sich und giebt Tartronsäure, $CO_2H—CH(OH)—COOH$. Diese Bildung entspricht daher folgender Gleichung:

$$CHBr_2—CO—COOH + 2H_2O = COOH—COOH—CH.OH + 2HBr.$$

Diese Reaction ist ganz analog der von Linnemann und Zotta bei der Umwandlung des Dichloracetons in Milchsäure beobachteten. Man braucht hier keine moleculare Umlagerung vorauszusetzen; es ist nur nöthig anzunehmen, dass Dichloraceton, $CHCl_2—CO—CH_3$, zuerst ein Aldehyd-Aceton, $CH(O)—CO—CH_3$, giebt, welches dann 1 Mol. Wasser fixirt und sich in Milchsäure, $COOH—CH(OH)—CH_3$, umwandelt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 440.)

Fr. L. Ehrlich, Ueber *Benzylacetessigester.* (Ann. Chem. **187.** 11; C.-Bl. 1874. 392; 1875. 661.)

Fr. Zeidler, Ueber *Allylacetessigester* u. seine Derivate. (Ann. Chem. **187.** 30; C.-Bl. 1874. 392; 1875. 661.)

A. P. N. Franchimont, *Glykose- und Lävulose-Derivate.* Vf. theilt mit, dass schon vor einiger Zeit **J. D. R. Scheffer** die von Hönig und Rosenfeld (S. 436) beschriebene Natrium- und Kaliumverbindung der Glykose und der Lävulose auf dieselbe Weise erhalten und darauf Alkoholhaloide und Säurechloride zur Einwirkung gebracht hat, um auf diese Weise Material für eine vergleichende Oxydation der beiden Zuckerarten zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. **10.** 994.)

Osc. Jacobsen, 1. *Gewinnung von Paraxylol aus Theeröl.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1009.) — 2. Ueber das *Vorkommen des Orthoxylols im Theeröle* und seine Gewinnung. (Ebend. 1010.) — 3. Vorläufige Notiz über *Derivate des Xylols.* (Ebend. 1014.)

J. Stenhouse und **Ch. E. Groves**, Ueber *Dinitrosoorcin* und *Dinitroorcin.* (J. Chem. Soc. 1877. **1.** (**31.**) 544; C.-Bl. 1877. 228.)

R. S. Dale und **C. Schorlemmer**, Ueber die *Umwandlung von Aurin in Rosanilin.* Durch Einwirkung von Ammoniak wird das Aurin in rothes Aurin oder *Päonin* umgewandelt; wird dieses einige Tage mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt, so verschwindet die rothe Farbe und die Flüssigkeit wird gelb. Setzt man jetzt Wasser zu, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher alle Eigenschaften des Rosanilins hat. Er ist mit schön carmoisinrother Farbe in Essigsäure löslich etc. Die Reaction ist folgende:

$$C_{20}H_{14}O_3 + 3NH_3 = C_{20}H_{17}N_3 + 3H_2O.$$

Da nach der Hofmann'schen Formel das Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$ ist, so beabsichtigen die Vff. eine nochmalige genaue Untersuchung dieser Base und ihrer Salze vorzunehmen. (Chem. N. **35.** 216; Ber. Chem. Ges. **10.** 1016.)

C. Wachendorff und **Th. Zincke**, Ueber *Styrolenalkohol (Phenylglykol).* Derselbe wird durch Verseifen des Aethers gewonnen, welchen man durch Einwirkung von Silbernitrat oder Kaliumacetat auf Styrolenbromid erhält. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1004.)

J. A. Le Bel, Ueber die *optische Inactivität des Triäthylmethylstiboniumjodids*. Friedländer (1857. 737) giebt an, dass das Triäthylmethylstiboniumjodid rechtsdrehend ist, ohne die Grösse des Drehungsvermögens genau zu bezeichnen. Es wurde auf synthetischem Wege aus Substanzen gewonnen, welche kein Drehungsvermögen besitzen, nämlich aus antimonsaurem Kalium, Aethyl- und Methyljodid. Seine Activität würde daher im Widerspruche stehen mit dem Gesetze des Vf's. über die Abhängigkeit des Rotationsvermögens von der chemischen Zusammensetzung (1874. 785): „Aus inactiven Körpern können wiederum nur inactive oder Gemenge von isomeren activen Körpern entstehen, deren Rotationsvermögen sich compensiren. Die mathematische Ableitung dieses Gesetzes stützt sich nur auf die Relation zwischen dem Rotationsvermögen und der Dissymmetrie und auf die Annahme, dass die Atome selbst keine Dissymmetrie zeigen, oder wenigstens, dass sich letztere nicht auf eine wahrnehmbare Weise geltend macht. Wenn daher die oben angegebene Thatsache genau ist, so würde sie im Widerspruche mit diesem Gesetze stehen. Vf. hat daher die Versuche Fr.'s wiederholt. Das Triäthylmethylstiboniumjodid wurde auf die von Letzterem angegebene Weise dargestellt und zeigte in der That eine Rechtsdrehung von 7′ für 22 C.-C. Diese Zahl ist so klein, dass man argwöhnen musste, die Drehung rühre von einer geringen Verunreinigung durch eine active Substanz her, und eine solche konnte allerdings in dem Aethyljodid, welches aus käuflichem Alkohol, der immer etwas Amylalkohol enthält, dargestellt wird, enthalten sein. Vf. versuchte sich deshalb reines Aethyljodid zu verschaffen, indem er solches aus einem von activem Amylalkohol freien Aethylalkohol bereitete. Er hat früher gezeigt, dass man den Amylalkohol nur mit Natrium zu verbinden und im Oelbade stark zu erhitzen braucht, um sein Rotationsvermögen ungefähr auf $^1/_{50}$ des ursprünglichen zu reduciren. Indem er gewöhnlichen Alkohol ebenso behandelte, zerstörte er die Spuren des darin enthaltenen activen Amylalkoholes. Das Natriumalkoholat wurde dann durch Wasser zersetzt und der regenerirte Alkohol in Aethyljodid umgewandelt, welches zur Darstellung einer weiteren Menge Triäthylmethylstiboniumjodids benutzt wurde. Die Lösung wurde dann in eine Röhre von 40 Cmtr. Länge gebracht und zeigte unter diesen Umständen nicht das geringste Rotationsvermögen. Es folgt hieraus: 1. dass dieser Körper ebenso inactiv ist wie alle anderen aus inactiven Substanzen erzeugten Verbindungen; 2. dass das von Fr. beobachtete Rotationsvermögen auf eine Beimengung einer Amylverbindung zurückzuführen ist; 3. dass man bei allen Untersuchungen über das Rotationsvermögen, bei denen man gewöhnlichen Alkohol oder Propyl- u. Butylalkohol braucht, streng auf Beseitigung etwa vorhandenen Amylalkohols bedacht sein muss. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 444)

A. W. Hofmann, Zur Kenntniss der *Xylidine*. (Berl. Monatsber. 1877. 47; C.-Bl. 1876. 758.)

K. Mertens, Vorläufige Notiz über neue *Nitroderivate des Dimethylanilins und Bereitung des Dimethylamins*. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Dimethylanilin erhielt Vf. prachtvoll krystallisirendes *Dinitrodimethylanilin* (Schmelzp. 87°), welches von Kalilauge ganz glatt in Dimethylamin und Kalium-α-Dinitrophenol gespalten wurde. Ausserdem wurde noch ein isomeres Dinitrodimethylanilin erhalten, das bei 240—260° schmolz und von kochender Kalilauge nicht angegriffen wurde. Beide gaben bei längerem Kochen mit rauchender Salpetersäure eine schön krystallisirende Verbindung, die bei 127° schmilzt, durch Kalilauge braunroth wird und beim Kochen in wässeriger Lösung ein Gemisch von Ammoniak und wahrscheinlich *Dimethylamin* entwickelt, während in der Lösung Kaliumpikrat zurückbleibt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 995.)

A. W. Hofmann, *Oxydation aromatischer Acetamine mittels Kaliumpermanganat* (Berl. Monatsber. 1877. 56; C.-Bl. 1876. 773.)

Th. Zincke, Untersuchungen über die *Körper der Hydrobenzoinreihe*: 3. Mitth. (vgl. 1875. 517; 1876. 694): Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid auf Hydro- und Isohydrobenzoin. (Ber. Chem. Ges. **10**. 999.)

H. Tanisch, Ueber die *p-Tolylphenylessigsäure*. Die von Symons und Zincke angewandte Methode zur Darstellung der Diphenylessigsäure durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit Benzol und Zinkstaub ist auch für höhere Kohlenwasserstoffe (Toluol, Xylol und Cymol) anwendbar. Bis jetzt hat Vf. nur die aus Toluol gewonnene Tolylphenylessigsäure, $CO_2H.CH<^{C_6H_5}_{CH_3-C_6H_4}$, näher untersucht; dieselbe schmilzt bei 115°, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger leicht in Petroleumäther. Aus heissem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in kleinen Tröpfchen ab, die später zu dünnen gezackten Blättchen erstarren; aus ihrer Lösung in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff kann sie durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels in schönausgebildeten fast rechtwinkeligen Tafeln erhalten werden. Die meisten Salze der Säuren zeigen kein grosses Krystallisationsvermögen. Durch Chromsäuremischung wird die Säure zunächst in *p-Tolylphenylketon*, weiterhin zu *p-Benzoylbenzoësäure* oxydirt. — Ausser dieser Parasäure entsteht bei der genannten Reaction noch Orthosäure. (Ber. Chem. Ges. **10**. 996.)

V. Meyer und **C. Petri**, Notiz über das *Aeterpen*. In der Erwartung, das dem Aeterpen, $C_{10}H_{15}-C_2H_5$ (vgl. 1876. 614), homologe Propylterpen zu erhalten, liessen die Vff. Natrium auf ein Gemisch von $C_{10}H_{15}Cl$ und normalem Propyljodid einwirken, erhielten aber auch bei dieser Reaction nur einen mit dem Aeterpen in jeder Beziehung identischen Körper. Es war hiernach anzunehmen, dass bei der Bildung des Aeterpens das Jodäthyl oder Jodpropyl nicht mit gewirkt habe und dass die dem Kohlenwasserstoff gegebene obige Formel unrichtig sei. Dies bestätigte die Dampfdichtebestimmung, welche für die Formel $C_{10}H_{16}$ sprechende Zahlen gab. Somit muss angenommen werden, dass das sogen. Aeterpen eine krystallinische Modification des Terpens ist und aus dem Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ durch Ersetzung von Cl durch H entsteht. (Ber. Chem. Ges. **10**. 990)

F. V. Spitzer, Ueber *denselben Gegenstand*. Vf. theilt mit, dass auch er durch neue Untersuchungen als Formel für den früher als Aeterpen bezeichneten Körper $C_{10}H_{16}$ gefunden hat und mit einer näheren Untersuchung desselben beschäftigt ist. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1034.)

F. A. Flückiger, Notizen über das *Saponin der Sarsaparilla*. (Arch. Pharm. [3] **10**. 532.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Ch. Bougarel, Ueber einen *neuen das Chlorophyll begleitenden rothen Farbstoff*. Hartsen hat aus dem Chlorophyll zwei Farbstoffe, einen carmoisinrothen (Purpurophyll) und einen gelben (Chrysophyll) ausgezogen (1872. 422; 1875. 613). Vf hat aus frischen und jungen Blättern mehrerer Pflanzen einen anderen Farbstoff dargestellt, welcher das Chlorophyll immer begleitet. Blätter des Pfirsichbaumes wurden mit Aether behandelt und derselbe, nachdem er das Chlorophyll extrahirt hatte, beseitigt. Darauf begoss man die noch mit Aether imprägnirten Blätter mit Alkohol. Nach zwei Tagen bemerkte man an den Wänden des Gefässes und auf den Blättern selbst glänzende Krystallblättchen, welche den grünlichen Reflex des Fuchsins zeigten. Dieselben wurden gesammelt und mit Alkohol gewaschen. Sie sind im durchfallenden Lichte schön roth und erscheinen unter dem Mikroskope als kleine dreieckige Täfelchen oder abgeplattete Prismen; einige haben genau die Krystallform der Harnsäure. Sie sind in Wasser unlöslich, fast unlöslich in Kalilauge, Essigsäure, Salzsäure, Alkohol und Aether, dagegen sehr löslich in Chloroform und Benzol, womit sie eine gelbrothe Lösung geben, und in Schwefelkohlenstoff, der sich damit rosa färbt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 442.)

B. Tollens und **C. Stein**, Ueber *Sedimente von Phosphaten in alkalischem Harne*. Ein Patient, der an Magenerweiterung litt, liess einen stark alkalischen Harn, welcher ein aus drei verschiedenen Phosphaten bestehendes Sediment abschied. Vf. hat dasselbe mikroskopisch untersucht; er giebt erläuternde Abbildungen. (Ann. Chem. **187**. 79.)

B. Tollens und **A. Niemann**, Beiträge zur Lehre von der *Cystinurie beim Menschen*. (Ann. Chem. **187**. 101.)

L. Brieger, Ueber die *flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente*. Diese Untersuchung umfasst zuvörderst die aus saurer Lösung erhaltenen flüchtigen Bestandtheile der Excremente: Essigsäure, normale und Iso-Buttersäure, Phenol, Indol und eine neue dem letzteren verwandte Substanz, die Vf. *Skatol* (τὸ σκατός, Koth) nennt. Letzteres krystallisirt in unregelmässig gezähnelten, glänzenden, dem Indol ähnlichen Blättchen aus, hat einen äusserst unangenehmen anhaftenden specifisch fäcalen Geruch, schmilzt bei 93—95° und ist in Wasser etwas schwerer löslich als Indol. Phenol, Indol und Skatol entstehen aus dem Eiweiss im Darm. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1027.)

M. Nencki, Zur Kenntniss der *Fäulnissprocesse*. Vf. theilt, in Bezug auf vorstehende Notiz, mit, dass bei einer Untersuchung, welche **Nadina Sieber** in seinem Laboratorium über die Zusammensetzung des Roqueforter Käses ausgeführt hat, neben Ammoniak, Amylamin, Fettsäuren, Tyrosin, Leucin und peptonartigen Substanzen noch ein gelblich gefärbtes Oel von scharf brennendem Geschmack, neutraler Reaction und dem specifisch modrigen Schimmelgeruch des genannten Käses erhalten wurde, welches indess nicht genauer untersucht werden konnte. — Schliesslich knüpft er hieran noch eine die Darstellung des Indols durch Fäulniss betreffende Bemerkung. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1032.)

7. Analytische Chemie.

A. Dupré, *Bestimmung des Harnstoffes durch unterbromigsaures Natrium*. (J. Chem. Soc. 1877. I. (**31**), 534; C.-Bl. 1877. 263.)

M. Simpson und **C. O'Keefe**, *Bestimmung des Harnstoffes durch Hypobromite*. (Journ. Chem. Soc. 1877. I. (**31**) 538; C.-Bl. 1877. 313.)

J. M. Eder, Ueber einige Methoden der *Bestimmung der Salpetersäure*. Diese umfangreiche Arbeit hat die Vergleichung der quantitativen Bestimmungsmethoden der Salpetersäure zum Gegenstand und umfasst nicht nur eine auf selbständigen Untersuchungen be-

ruhende Kritik derselben, sondern Vf. legt auch seine auf Grund dieser Analysen vorgenommenen Modificationen oder wesentlichen Aenderungen jener Methoden vor. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 267.)

H. B. Parsons, Ueber die *Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Säuren.* Arsenwasserstoff giebt mit Oxalsäure keine Reaction; mit salpetriger Säure: Arsenige Säure, Arsensäure und Stickoxyd; mit Salpetersäure: Arsenige Säure, Arsensäure und Stickoxyd; mit Schwefelwasserstoff keine Reaction; mit schwefliger Säure: Arsen und wahrscheinlich ein niederes Sulphid desselben; mit Schwefelsäure: Arsen und schweflige Säure; mit Ferrocyan- und Ferridcyanwasserstoffsäure keine Reaction; mit Rhodanwasserstoffsäure keine Reaction; mit Chlor: Arsenige Säure, Arsensäure und Chlorwasserstoff; mit Chlorwasserstoffsäure keine Reaction; mit unterchloriger Säure: Arsenige Säure, Arsensäure und Chlorwasserstoff; mit Chlorsäure: in neutralen und sauren Lösungen keine Reaction, in alkalischer Lösung: Arsen und Chlorwasserstoff; mit Brom: Arsenige Säure, Arsensäure und Bromwasserstoff; mit Bromwasserstoff keine Reaction; mit Jod: Arsenige Säure und Jodwasserstoff; mit Jodwasserstoff keine Reaction; mit Jodsäure: Arsenige Säure und Jod; mit unterphosphoriger Säure keine Reaction; mit Uebermangansäure: in neutraler Lösung Arsensäure und Manganoxyd, in saurer Lösung arsenige Säure, Arsensäure und Manganoxydulsalz, in alkalischer Lösung arsenige Säure, Arsensäure und Manganoxyd; mit Chromsäure: in neutraler und saurer Lösung keine Reaction, in alkalischer Lösung Arsen und Chromoxyd. (Chem. N. **35**. 235.)

Al. Classen, Zur *Trennung des Mangans von Kalk.* Um kleine Mengen von Manganoxydul von grossen Mengen Kalk zu trennen, empfiehlt H. Rose zu der Flüssigkeit soviel Chlorammonium zu fügen, dass Ammoniak keinen Niederschlag giebt, und dann den Kalk als Oxalat zu fällen und im Filtrate das Mangan durch Schwefelammonium niederzuschlagen. Vf. beschreibt die Umstände, welche die Ausführbarkeit dieser Methode beeinträchtigen. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 318.)

Al. Classen, Ueber die *Abscheidung des Mangans als wasserfreies (grünes) Sulphür.* Diese gelingt stets, wenn man die Auflösung des Mangansalzes mit etwas Kaliumoxalat versetzt, einige Minuten lang zum Trocknen erhitzt, dann ammoniakalisch macht und zur heissen Flüssigkeit Schwefelammonium hinzufügt. Es entsteht entweder sofort grünes Sulphür oder ein Gemenge desselben mit dem rothen; die vollständige Umwandlung erfolgt dann bald beim weiteren Erwärmen im Sandbade. Oxalsäure und Ammoniumoxalat verhalten sich ähnlich wie Kaliumoxalat, doch scheint letzteres die Ueberführung sicherer zu bewirken. Chlorammonium beeinträchtigt die Bildung des grünen Niederschlages nicht. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 319.)

A. A. Blair, *Bestimmung von Chrom und Aluminium in Stahl und Eisen.* (Sill. Amer. J. [3] **13**. 421.)

R. Fresenius, Methode zur *Bestimmung des Kupfers und Schwefels* in kupferhaltigen Schwefelkiesen und den daraus resultirenden Abbränden und ausgelaugten Abbränden. Vf. war von einer Fabrik, in welcher kupferhaltige Kiese in grösstem Maassstabe verbraucht werden, aufgefordert worden, eine Instruction auszuarbeiten, nach welcher die Analyse derselben, sowie der Abbrände am besten auszuführen sei. Er theilt in der vorliegenden Arbeit die von ihm als beste erkannten Methoden mit. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 335.)

R. S. Tjaden-Modderman, Ueber die *Eigenschaften der normalen Bierbestandtheile,* welche nach den Methoden Stas-Otto und Dragendorff ausgeschüttelt werden. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 328.)

O. Hehner, Ueber die *Nachweisung und quantitative Bestimmung freier Schwefelsäure und Salzsäure im Essig, Citronensaft und ähnlichen Flüssigkeiten.* Da der Essig, angenommen er sei destillirt, nicht blos Essigsäure und Wasser, sondern auch stets Kali- und Natronsalze mit organischen Säuren (Weinsteinsäure oder Essigsäure), sowie Chlornatrium enthält, so ist es natürlich, dass Schwefelsäure und Salzsäure, wenn man sie in kleiner Menge zusetzt, nicht mehr als solche d. h. frei im Essig bleiben, sondern eine ihnen äquivalente Quantität Acetat oder Tartrat zersetzen. Befindet sich daher das eine oder das andere der beiden letzteren im Ueberschusse, so kann keine Spur einer Mineralsäure im freien Zustande vorhanden sein. Da die organischen Salze der Alkalien beim Einäschern in Carbonate verwandelt werden, so kann man mit Sicherheit behaupten, dass, wenn die Asche eines Essigs alkalisch reagirt, derselbe keine freie Mineralsäure enthält. Eine solche konnte ihm zugesetzt worden sein, aber sie ist durch Zersetzung der Acetate oder Tartrate gebunden. Wir haben so die möglichst einfachste qualitative Probe auf freie Mineralsäuren im Essig. — Reagirt die Asche neutral, so ist sehr wahrscheinlich freie Mineralsäure zugegen. Die Menge derselben lässt sich sehr genau auf folgende Weise ermitteln. Setzt man zu einer abgemessenen Quantität des verdächtigen Essigs ein abgemessenes Volum zehntel-normaler Sodalösung, und zwar etwas mehr als nöthig ist, um alle freie Säure abzustumpfen, verdunstet und äschert ein, so giebt die Alkalinität der Asche den Maassstab für die Menge der freien Schwefelsäure oder Salzsäure. Angenommen, man hätte 20 C.-C. der Sodalösung gebraucht und, nach dem Einäschern, durch Titriren mit einer Säure gefunden, dass die Alkalinität nunmehr 5 C.-C

entspricht, so sind 15 C.-C. der Sodalösung durch die Mineralsäure des Essigs neutralisirt worden. Um den Neutralisationspunkt leichter zu erkennen, bedient man sich der Lackmustinctur als Indicator und operirt wie folgt. Eine abgemessene Menge, z. B. 50 C.-C. Essig versetzt man mit 25 C.-C. zehntel-normaler Sodalösung (welche im Stande ist, 0,200 p. c. SO_3 zu neutralisiren), verdunstet in einer Platinschale zur Trockne und äschert den Rückstand bei möglichst niedriger Hitze ein. Es ist nicht nöthig, die Asche ganz weiss zu brennen. Nun setzt man zu der Asche 25 C.-C. zehntel-normaler Schwefelsäure, welche obigen 25 C.-C. Sodalösung genau entspricht, erwärmt zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure, filtrirt, fügt ein paar Tropfen Lackmustinctur hinzu, und ermittelt den Gehalt an überschüssiger Säure durch zehntel-normale Sodalösung. Die dazu erforderliche Menge der letzteren giebt direct den Gehalt des Essigs an freier Mineralsäure, denn 100 C.-C. der Sodalösung entsprechen 0,49 Grm. $SO_3 + HO$. Wenn mehr als 0,200 p. c. freier Mineralsäure zugegen sind, so kann es sich ereignen, dass 25 C.-C. Sodalösung nicht ausreichen, alle freie Mineralsäure des Essigs abzustumpfen; in solchem Falle würden 25 C.-C. Sodalösung erforderlich sein, das Filtrat zu neutralisiren. Man muss dann eine neue Probe mit einem grösseren Zusatze von Sodalösung, z. B. mit 35 oder 40 C.-C., zum Essig anstellen. Ein Irrthum von 1 C.-C. Sodalösung würde bei 50 C.-C. Essig nur einen Irrthum von 0,0098 p. c. an freier Mineralsäure, als $SO_3 + HO$ gedacht, verursachen; aber bei der Ausführung erhält man genauere Resultate, wie Vf. durch Versuche dargethan hat. (Pharm. Journ. and Transact. 1876, No. 391; Arch. Pharm. [3] **10.** 399.)

R. Sachsse, Ueber die *quantitative Bestimmung von Dextrose und Invertzucker.* Vor einiger Zeit (1876. 520) hat Vf. ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung reducirender Zucker mit Hülfe einer alkalischen Jodquecksilberlösung beschrieben. Die damals zur Feststellung des Wirkungswerthes der Quecksilberlösung benutzte Dextrose war aus dem sog. chemisch reinen Traubenzucker des Handels bereitet worden. Letzterer ist ein ziemlich wasserhaltiges Präparat, das beim Zerreiben fast breiförmig wird. Um dieses Wasser zu entfernen, wurde daher zunächst die feuchte zerquetschte Masse so lange mit immer erneuten Mengen absoluten Alkohols behandelt, bis sie sich in eine vollkommen trockene pulverförmige Substanz verwandelt hatte. Dieselbe wurde dann zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle waren vollkommen weiss, schmolzen indess immer noch unter Wasserverlust im Luftbade bei 100°. Das moleculare Rotationsvermögen der bei 100° getrockneten Substanz für den gelben Strahl wurde zu 54,6° nach rechts bestimmt. Hiernach sowie nach der Art der Darstellung musste man die Substanz für rein halten (die Arbeit von Tollens [1876. 804], nach welcher das moleculare Rotationsvermögen der wirklich reinen Dextrose zu 53,1 anzunehmen ist, erschien erst später) und trug kein Bedenken, sie den weiteren Bestimmungen zu Grunde zu legen. Wie früher mitgetheilt (a. a. O.) wurde gefunden, dass 40 C.-C. der alkalischen Jodquecksilberlösung durch 0,1501 Dextrose reducirt werden. In diesem Winter im Begriff seine Methode zur quantitativen Bestimmung reducirender Zucker auf einem anderweiten Untersuchungsgebiete anzuwenden, controlirte Vf. den früher gefundenen Wirkungswerth der Quecksilberlösung nochmals an chemisch reiner Dextrose, die, aus Invertzucker nach der Methode von Schwarz dargestellt, endlich nach monatelangem Stehen vollkommen weiss und wasserfrei aus der sauren alkoholischen Flüssigkeit auskrystallisirt war. Hierbei fand er eine andere Zahl wie früher, die er nunmehr auf Grund der vielfältigen, sogleich mitzutheilenden Controlebestimmungen für die richtige halten muss. Die frühere Angabe, dass 40 C.-C. der nach Vorschrift bereiteten Jodquecksilberlösung durch 0,1501 Dextrose reducirt werden, ist also irrthümlich, und es muss daher das Präparat, welches bei diesen Bestimmungen angewandt wurde, trotz der zweimaligen Umkrystallisation aus absolutem Alkohol immer noch unrein gewesen sein. Zur Prüfung der Reinheit der aus Invertzucker erhaltenen Dextrose wurde der Zuckergehalt gleichzeitig mit Hülfe der Fehling'schen Flüssigkeit bestimmt. Die Bestimmungen mit Hülfe der letzteren wurden stets gewichtsanalytisch ausgeführt, wobei das ausgeschiedene Kupferoxydul schliesslich in Oxyd übergeführt und als solches gewogen wurde. Die Ueberführung des Oxyduls in Oxyd geschieht leicht und ohne Verlust, wenn man das erstere nach dem Verbrennen des Filters recht lange (½ Stunde lang) bei offenem Tiegel glüht, dann mit Salpetersäure befeuchtet und auf dem Wasserbade, beziehentlich zuletzt im Luftbade so lange trocknet, bis das grüne basische Salz zum Vorschein kommt. Letzteres lässt sich dann ohne zu spritzen bei bedecktem Tiegel durch weiteres Glühen in Oxyd überführen. Vf. hat anfangs versucht die von Löwe (1871. 301) vorgeschlagene Glycerin-Kupferoxyd-Natronlösung anzuwenden und in einigen Fällen sehr gute (99,7 p. c. des angewandten Zuckers), in anderen trotz aller Vorsicht und genauen Einhaltung der Regeln zu hohe Resultate (bis 106,3 p. c.) erhalten, so dass er zuletzt zu der ursprünglichen Fehling'schen Lösung zurückkehrte. Er berichtet nun über eine Anzahl von einzelnen Bestimmungen, aus denen sich als Mittelzahl 0,1342 Grm. Dextrose ergiebt, welche genau 40 C.-C. der nach Vorschrift bereiteten alkalischen Jodquecksilberlösung reduciren. Man könnte vielleicht geneigt sein, die Differenz, welche zwischen dieser mit Dextrose aus Invertzucker erhaltenen Zahl, und der früher mit Hülfe von Dextrose aus Stärkezucker gewonnenen besteht, als An-

deutung einer zwischen beiden Zuckern bestehenden Verschiedenheit aufzufassen. Dass dies nicht der Fall ist, wird Vf. gelegentlich einer später zu veröffentlichenden anderweiten Untersuchung beweisen. Diese Differenz kann lediglich hervorgerufen sein durch einen, trotz zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und trotz dem nahezu richtigen Rotationsvermögen, dem früheren Präparat anhaftenden Gehalt eines nicht reducirenden Körpers. Die Zahl 0,1072, welche Vf. früher (a. a. O.) als Reductionswerth des Invertzuckers für 40 C.-C. Quecksilberlösung angegeben hat, bleibt natürlich von den vorstehenden Erörterungen unberührt, und es bleibt somit auch die früher erwähnte Möglichkeit erhalten, durch Combination des Fehling'schen Verfahrens mit der Quecksilbermethode Gemische von Dextrose und Invertzucker zu analysiren. (Sitzungsber. d. Naturf. Ges. z. Leipzig 1877. 22.)

8. Technische Chemie.

J. W. Klever, *Reisenotizen.* Vf. berichtet über Besichtigung verschiedener chemischer Fabriken in Deutschland und Oesterreich: 1. Die Fabrik pharmaceutisch-chemischer und chemischer Präparate von Schering in Berlin. 2. Die Fabrik pharmaceutisch-chemischer Präparate von Gehe und Co. in Dresden. 3. Sodafabrik in Aussig. 4. Aussiger Paraffin- und Mineralölfabrik. 5. Apotheker Dittrich's pharmakognostische Sammlung in Prag. 6. Chem. Fabrik der Gebrüder Seybel in Liesing. 7. Glycerinfabrik von Sarg in Liesing. 8. Centralstelle für Gewerbe und Handel in Stuttgart. 9. Die chemische Fabrik von Merck in Darmstadt. 10. Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. 11. Zinkguss- u. Zinkstanzfabrik in Stolberg. 12. Zinkhüttenbetrieb Birkengang in Stolberg. 13. Königl. Silberhüttenwerk Altenau am Harz. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **16.** 193. 225. 354.)

Wilh. Dillinger, Praktische Mittheilungen über die *Anwendung von Gasöfen bei der Tafelglasfabrication.* (Pol. Journ. **224.** 515.)

E. Houdart, *Analyse französischer Weine.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 551.)

F. Matthey, *Braunkohlencoaks als Farbstoff.* Vf. beschreibt das Verfahren, um durch Vercoakung von Braunkohlen einen schwarzen Farbstoff zu erzeugen, welcher als Ersatz des Rabenschwarz dient. (D. Ind.-Zeitg. 1877. 204.)

W. Stein, *Untersuchung einiger künstlichen Weinfarben.* Vf. ist in den Besitz von drei Weinfarben aus einer Fabrik für Weinmaterialien gelangt, deren Zusammensetzung er in Folgendem mittheilt. Nr. 1 und 2 waren rothe Farben, Nr. 3 war als Moselgrün bezeichnet; alle drei hatten Syrupsconsistenz. Nr. 1 besass in dünnen Schichten und im durchgehenden Lichte eine sehr schöne rothe Farbe mit blauem Tone, hinterliess 42,459 p. c. Trockenrückstand bei 110° und eine geringe Menge Asche ohne alkalische Reaction, in welcher vor dem Löthrohre eine Spur Thonerde nachweisbar war. Mit $^1/_5$ Vol. essigsaurer Thonerde (Lösung 1:10) und dann dem doppelten Volum Alkohol gemischt, entstand ein dunkelvioletter Niederschlag, nach dessen Absitzen die Flüssigkeit tief violet gefärbt war. Auf einem mit eisenfreiem Alaun imprägnirten, dann getrockneten Papiere erzeugte die Farbe beim Eintrocknen einen violetten Fleck, der durch Einlegen in destillirtes Wasser rein blau wurde. Dieses Verhalten charakterisirt, wie Vf. in einer späteren Mittheilung über die Erkennung künstlich gefärbter Weine ausführlicher angeben wird, den *Farbstoff der Blüthen von Malva arborea.* Wolle ohne Beize, mit der Farbe kochend ausgefärbt, nahm eine dauernde dunkle Rosafarbe an. Wurde diese mit Kalkwasser einige Zeit in Berührung gelassen, so ging sie in Grün über. Bleiessig fällte den Farbstoff aus der Lösung vollständig aus. Dieses Verhalten, sowie das gegen Wolle beweist die Abwesenheit von Fuchsin. Zucker konnte in der Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden, dagegen ergab die Destillationsprobe einen Alkoholgehalt von 15 Gew.-Proc. Nr. 2 besass eine mehr ins Braune ziehende rothe Farbe und eine dickere Consistenz. Der Trockenrückstand bei 110° betrug 53,684 p. c. Beim Abdampfen war ein Caramelgeruch zu bemerken, und in der durch Knochenkohle möglichst entfärbten Flüssigkeit zeigte Kupferlösung die Anwesenheit von Zucker an. Die mit Wasser etwas verdünnte Farbe wurde weder durch Kalkwasser noch durch Bleiessig gefällt, dagegen durch viel Ammoniak, ebenso wie durch Salzsäure zu Bräunlich entfärbt. Wolle färbte sich darin ohne Beize dauernd roth mit blauem Stich, und diese Farbe verschwand durch Ammoniak, kam aber durch Essigsäure wieder zum Vorschein. Dieses Verhalten beweist, dass die Farbe aus *Fuchsin* besteht und ein Pflanzenroth nicht vorhanden ist. Das Fuchsin war indessen nicht die gereinigte Sorte, sondern die, welche bisweilen unter dem Namen „Naphtabraun" teigförmig in den Handel kommt. Vf. schliesst dies aus dem Verhalten derselben beim Ausfärben durch Wolle. Eine Lösung von reinem Fuchsin kann nämlich durch wiederholte Behandlung mit frischer Wolle vollständig entfärbt werden, was bei dieser Farbe nicht möglich war. Arsenik wurde nicht gefunden.

Am interessantesten war dem Vf. die Farbe Nr. 3, denn er hatte bis dahin keine Ahnung davon, dass man die Weine auch grünlich färbe, und am wenigsten wäre er auf den Gedanken gekommen, dass dies mit dem Farbstoffe geschähe, den er gefunden hat. Die Farbe war dunkel olivengelb, entwickelte beim Eindampfen Caramelgeruch u. hinterliess bei 110° einen

Trockenrückstand von 52,231 p. c.; wurde dieser mit Alkohol übergossen, so färbte sich der letztere augenblicklich gelb, nahm einen sehr bitteren Geschmack an, wurde durch Cyankalium beim Erwärmen tief roth und färbte, mit Wasser gemischt, Wolle schön gelb: Pikrinsäure. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit setzte nach einiger Zeit einen braungrünen Niederschlag ab, der, abfiltrirt, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht, dem letzteren eine violette Farbe ertheilte. Wenn in dem Filtrat Pikrinsäure gelöst wurde, so schieden sich beim Erkalten schön grün gefärbte Krystalle ab. Die durch Kohle möglichst entfärbte Flüssigkeit reducirte die Kupferlösung kräftig. Dies Alles lässt keinen Zweifel darüber, dass die Farbe aus durch Zuckercouleur gebräuntem *Jodgrün* bestand. (Pol. J. **224.** 329.)

Ueber das Avogadro'sche Gesetz und die Atomtheorie,

von

BERTHELOT.

Die Abhandlung von WURTZ über das Gay-Lussac'sche Gesetz (S. 459) veranlasst den Vf., der mit einigen anderen Chemikern bis jetzt noch immer der Aequivalenttheorie treu geblieben ist u. die atomistische Bezeichnungsweise nicht angenommen hat, zu folgenden Bemerkungen. Zuvörderst hebt er hervor, dass seiner Ansicht nach diese Frage nicht die Bedeutung hat, welche ihr WURTZ beimisst. Der Fortschritt der Chemie als Wissenschaft hängt nicht von einer Aenderung der Schreib- und Ausdrucksweise ab, welche die Thatsachen an sich gar nicht berühren. Alle gegenwärtig bekannten Thatsachen und alle Gesetze, welche bis jetzt in der Chemie aufgefunden sind, lassen sich mit derselben Klarheit und oft auch mit derselben Anzahl von Worten in beiden gebräuchlichen Auffassungsarten ausdrücken und discutiren. Die Geschichte der Chemie zeigt, dass die grössten und bedeutungsvollsten Entdeckungen, die modernen mit eingeschlossen, von den Anhängern der einen und der anderen Theorie gemacht worden sind. Gleichwohl hat doch die Frage, in welcher Art wir die Resultate der Wissenschaft am besten zu bezeichnen haben, ein gewisses Interesse, namentlich Angesichts der hohen Prätensionen, welche die Anhänger der neuen Schreibweise und der Theorie, die sie sich über die chemischen Erscheinungen gebildet haben, zu erheben pflegen. Deshalb erscheint es dem Vf. angemessen, die Gedanken, welche WURTZ in der genannten Abhandlung entwickelt hat, der Discussion zu unterziehen. Er beginnt damit, einige Thatsachen, auf welche sich jener stützt u. die er in seiner Weise interpretirt, zu prüfen u. daran Betrachtungen zu knüpfen.

Alle einfachen Körper, oder wenigstens fast alle, existiren, wie die modernen Atomistiker lehren, im freien Zustande in Form von Molekülen, welche durch die Association von zwei einfachen Atomen gebildet werden. Der freie Wasserstoff ist Wasserstoffhydrür, das freie Chlor Chlorchlorid, der Sauerstoff Sauerstoffoxyd etc. WURTZ hat zur Begründung dieser eigenthümlichen Ansicht die Zersetzung des Kupferhydrürs durch Chlorwasserstoff herbeigezogen:

$$Cu_2H + HCl = Cu_2Cl + HH.$$

Da das Molekül des Kupferhydrürs — sagt WURTZ — aus 2 Atomen besteht, so tritt bei der Reaction desselben auf 1 Mol. Salzsäure eine doppelte Zersetzung ein, und die Tendenz des Wasserstoffes, sich mit sich selbst zu verbinden, erklärt es, dass sich das Kupferhydrür überhaupt mit Chlorwasserstoff zersetzt und Kupferchlorür bildet, während doch das Kupfer selbst im freien Zustande von Salzsäure nicht angegriffen wird. Er erklärt auf dieselbe Weise die Reaction des Wasserstoffsuperoxydes auf Silberoxyd und auf verschiedene andere Metalloxyde:

$$Ag_2O + HO = OO + Ag_2 + H.$$

Dies erscheint nach WURTZ als ein neuer Beweis für die Affinität des Sauerstoffes zu sich selbst. Diese Erklärungen scheinen dem Vf. indess nur einfache Behauptungen

zu sein; sie sind sogar noch mit dem Nachtheile verknüpft, dass sie denen, die erst in das Studium der Wissenschaft eintreten, plausibel erscheinen und ihren Geist befriedigen, und eben dadurch verhüten, nach der wahren Ursache der Erscheinung zu forschen. Nun aber liegt diese nach des Vf's. Ansicht ganz wo anders. Wenn das Kupferhydrür durch Salzsäure leichter angegriffen wird als das freie Kupfer (letzteres wird aber in der That selbst in der Kälte, wenn auch langsam, ebenfalls durch freie Salzsäure angegriffen, was daraus hervorgeht, dass Kupferdrehspäne, wenn sie mit einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür in Berührung gebracht werden, auch ohne Luftzutritt sich lösen), so kommt dies wahrscheinlich daher, dass das Kupferhydrat bei seiner Zersetzung Wärme entwickelt, die sich dann zu derjenigen, welche bei der directen Bildung des Kupferchlorürs auftritt, addirt Ebenso ist auch die Zersetzung des Silberoxydes durch Wasserstoffsuperoxyd eine exothermische Erscheinung, die mit einer Wärmeentwicklung von +8000 Cal. verknüpft ist. Hierdurch erklärt sich vollständig die Möglichkeit der Reaction. Wahrscheinlich bildet sich zuerst ein Silberdioxyd, wie es deren von verschiedenen Metallen giebt. Aber die dabei entwickelte Wärme ist so gross, dass das neue Dioxyd bei der dadurch hervorgebrachten Temperatur sogleich wieder zerstört wird. In allen Fällen wird die Arbeit, welche nöthig ist, um den Anfangszustand des Systemes in den Endzustand überzuführen, auf Kosten dieser 8000 disponiblen Calorien geleistet, und man braucht nicht, um diese Erscheinung zu erklären, zu der mystischen Auffassung der Verbindung eines einfachen Körpers mit sich selbst zu greifen.

Vf. glaubt noch auf Folgendes aufmerksam machen zu müssen. Ist es nicht auffallend, dass die Vertreter der atomistischen Schreibweise mit Vorliebe nur solche aussergewöhnliche Reactionen citiren, bei denen die Atome zu Molekülen verdoppelt erscheinen, während doch bei der grössten Mehrzahl der gewöhnlichen directen Reactionen, wie z. B. bei der Oxydation der Elemente oder der Einwirkung der Säuren auf Metalle, der Wasserstoff und der Sauerstoff immer nur als einfache Atome figuriren? z. B.:

$$HCl + K = KCl + H.$$

Wenn man einzelne Reactionen dieser Art ebenfalls so formulirt, dass Doppelatome dabei auftreten, so ist dazu immer eine überflüssige Verdoppelung der ganzen Formeln nöthig.

Wurtz führt als Beweis der Vorzüge der atomistischen Schreibweise das Chlorcalcium, $CaCl_2$, im Vergleiche mit dem Chlorkalium, KCl, an. Es ergäbe sich, sagt er, aus dieser Formel, dass da, wo 1 Mol. Chlorcalcium in Wirkung tritt, 2 Mol. Chlorkalium nöthig sind. Alle Reactionen des letzteren werden daher verdoppelt werden müssen, wenn man sie durch Chlorcalcium erzeugen will. Vf. erklärt sich durch diese Entwickelung höchst frappirt; denn hierin liegt gerade eine der grössten Schwächen der Atomtheorie. Diese Auffassung complicirt die Ausdrücke für die Reactionen der Metallsalze, und zwar ohne irgend eine zwingende, in den chemischen Reactionen selbst liegende Ursache. Als Beispiel sei die Wechselzersetzung zwischen einem Nitrat und einem Chlorid gewählt. Nach der Aequivalentbezeichnung genügt eine Formel, um die Reactionen der meisten Metallchloride darzustellen:

$$NO_6M + M'Cl = NO_6M' + MCl.$$

Diese Formel genügt sowohl für die Nitrate von Silber und Blei, als für die Chloride von Kalium und Calcium. Nach der atomistischen Schreibweise dagegen sind 4 verschiedene Formeln nöthig:

$$N\Theta_3Ag + KCl = N\Theta_3K + AgCl$$
$$2N\Theta_3Ag + \mathfrak{C}aCl_2 = N_2\Theta_6\mathfrak{C}a + 2AgCl$$
$$N_2\Theta_6Pb + 2KCl = 2N\Theta_3K + PbCl_2$$
$$N_2\Theta_6Pb + \mathfrak{C}aCl_2 = N_2\Theta_6\mathfrak{C}a + PbCl_2.$$

Hierdurch entsteht eine ganz überflüssige Verwirrung unter den Formeln der anorganischen Chemie. Werden denn die Verschiedenheiten, die man willkürlich zwischen der Formel des Calciums oder Bariums einerseits und des Kaliums andererseits einführt, durch das chemische Verhalten dieser Elemente begründet?. Verhalten sich denn der Kalk und der Baryt in ihren wichtigsten Reactionen so auffallend anders als das Kali oder Natron? Wo sind denn die sauren Nitrate, die Chlorhydrate und Chloride, die multiplen Reihen der regelmässig verdoppelten Salze? Die Formeln der Basen und der Salze sind gleich und die Reactionen parallel. Nie konnte ein in dem chemischen Verhalten begründeter Umstand dazu dienen, beide Classen von Alkalien voneinander zu trennen.

Wurtz weist darauf hin, dass diese Unterscheidung der beiden alkalischen Metallgruppen in den spec. Wärmen begründet liegt, weil dadurch dem Gesetze von Dulong und Petit genügt werde. Vf. sieht nicht ein, weshalb — mag auch das genannte Gesetz für die festen Körper absolute Gültigkeit haben — die Atomgewichte, welche unter seiner ausschliesslichen Berücksichtigung gewonnen werden, denen vorgezogen werden sollen, die sich aus den Dampfdichten oder aus den äquivalenten Vertretungen der Atome ergeben. Nun aber ist beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse das Dulong'sche Gesetz nicht einmal allgemein gültig, wenigstens in Bezug auf die festen Körper. Denn die specifischen Wärmen der festen Metalle haben keinen constanten Werth: sie variiren mit der Temperatur, und zwar ist diese Variation nicht etwa unbedeutend, sondern beläuft sich bei Temperaturen bis 1000 und 1200° bis auf den halben Werth. Ferner ist diese Variation, welche immer mit einer innerhalb des festen Körpers geleisteten Arbeit zusammenhängt, zwischen den einzelnen Metallen sehr verschieden, so dass die bei 0° für die Metalle festgestellten spec. Wärmen in einzelnen Fällen von dem einfachen bis zu dem doppelten Werthe Aenderung erleiden, wenn man dieselben bis 1000° bestimmt. Dieses Gesetz liefert also durchaus keine sichere Basis zur Aufstellung der Atomgewichte. Es würde dies nur dann der Fall sein, wenn man das Dulong'sche Gesetz für alle Elemente auf den vollkommenen Gaszustand ausdehnen könnte. In der That sind die spec. Wärmen für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff constante Grössen und unabhängig von Temperatur und Druck. Nach dem Gesetze der mechanischen Wärmetheorie erscheint es nicht zweifelhaft, das in einem solchen Falle alle Elemente bei gleichem Volum die gleiche specifische Wärme haben würden; d. h. das Dulong'sche Gesetz würde in diesem Falle für die Bestimmung der Atomgewichte genau zu denselben Resultaten führen wie das Gesetz der Dampfdichten. Keines Falles aber erscheinen die specifischen Wärmen der festen Metalle geeignet, als Basis für die Bestimmung oder Correction der Atomgewichte benutzt zu werden.

Hiermit gelangen wir zur Prüfung derjenigen Relationen, welche zwischen Dampfdichten und den Aequivalenten oder Atomgewichten bestehen. Diese Relationen werden durch die Anhänger der Aequivalent- u. die der Atomtheorie in zweifach verschiedenen Formen ausgesprochen. Es handelt sich hier nur um die Relation, welche man das Avogadro'sche Gesetz nennt. Vf hält sich hier zunächst an die Incorrectheit im Ausdrucke, welche zwischen Gesetz und Hypothese nicht genügend unterscheidet. Das sogen. Avogadro'sche Gesetz, welches aussagt, dass alle Gase in gleichen Volumen die gleiche Zahl von Molekülen enthalten, ist nichts anderes als eine Hypothese. Denn wer hat die Moleküle gesehen, und durch welche Hülfsmittel könnten wir nur jemals dazu gelangen, sie zu sehen oder zu messen? Ehemals sagte man und sagt auch noch jetzt: Die Dampfdichten der Gase u. Dämpfe sind ihren Aequivalenten proportional. Dieser Satz folgt aus dem Gay-Lussac'schen Gesetze; denn wenn die Gase sich in einfachen Volumverhältnissen miteinander verbinden, so heisst dies nichts anderes, als dass ihre Dampfdichten in demselben Verhältnisse stehen wie ihre Aequivalente. Dies ist ein wahres Gesetz, d. h. eine zwischen

zwei durch den Versuch festzustellenden Eigenschaften aufgefundene Relation. Ein Gas kann man wägen und ein Atomgewicht kann man direct bestimmen, also auch das Verhältniss zwischen beiden frei von jeder Hypothese auffinden.

Die Anhänger der älteren Atomtheorie hatten statt des letzteren Gesetzes das folgende: Die Moleküle der einfachen Gase bestehen aus der gleichen Anzahl von Atomen. Hierin sind zwei hypothetische Begriffe, der des Moleküls und der des Atoms. Jener ist unbestimmt auf Grund unserer positiven Kenntnisse und dieser ist rein hypothetisch, ja man könnte selbst sagen, sich widersprechend, wenn man ihn in absolutem Sinne fassen will.

Man weiss übrigens, dass keiner der vorgenannten Sätze ohne Einschränkung Gültigkeit hat. Man sagt daher auch: die Aequivalentgewichte der einfachen oder zusammengesetzten Körper entsprechen entweder gleichen Volumen oder stehen zu einander in einfachen Verhältnissen wie 1:2:3:4. Besser noch:

1 Aequivalent Sauerstoff nimmt 1 Volum ein,
" Chlor, Wasserstoff, Quecksilber 2 Volumen,
" Salzsäure 4 Volumen etc.

Wurtz sagt statt dieses Satzes: Da alle Gase in gleichen Räumen die gleiche Zahl von Molekülen enthalten, so kann ein Molekül gebildet werden:

entweder durch 1 Atom (Quecksilber, Cadmium etc.),
oder " 2 " (Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff),
oder " 3 " (Ozon),
oder " 4 " (Phosphor, Arsen).

Ist nun aber dieser Ausdruck klarer oder logischer als jener? Worin besteht denn hier die Neuheit der Theorie, die man die moderne nennt und wohl der Chemie von Lavoisier und Gay-Lussac gegenüberstellt?

Doch besteht allerdings ein wesentlicher Unterschied, nämlich folgender. Die Definition von Aequivalent ist völlig klar und kann durch genaue Versuche realisirt werden. Nicht so ist es mit der Definition von Atom, welche bald auf dem entstellten Begriffe der Aequivalenz, bald auf dem Begriffe des Gasmoleküles beruht, was eine petitio principii ist, bald endlich auf dem Begriffe der specifischen Wärme der festen Elemente, welche, wie gezeigt, eine veränderliche Grösse ist und nicht als sichere Grundlage für eine strenge Definition dienen kann.

Kurz, der Begriff Atom wird in der neueren Chemie in dreifach verschiedener Weise definirt, wodurch sich nicht selten widersprechende Resultate ergeben, zwischen denen die Wahl ganz willkürlich ist. Deshalb ist die Definition des Atoms ebenso willkürlich, und hierin liegt die Ursache der Verwirrung, welche durch diese schlecht begründete Theorie in die Wissenschaft gebracht worden ist.

So ging weder die Astronomie noch die Physik vor, als sie ihre von den Gelehrten aller Nationen angenommenen Gesetze begründeten, gegen welche sich keinerlei scholastische Discussionen der Art erhoben, wie solche die chemische Theorie verdunkeln. Die Hauptsorge der Astronomen seit Newton und der Physiker seit Galilei bestand darin, immer die Gesetze, d. h. die zwischen den beobachteten Thatsachen festgestellten Relationen von den Hypothesen, die man sich machen kann, zu unterscheiden.

Ohne Zweifel sind solche Hypothesen nützlich, ja selbst nothwendig, um neue Thatsachen aufzufinden, allein sie variiren mit dem Grade der Einbildungskraft des Einzelnen.

Hypotheses non fingo, sagte Newton: Dies heisst so viel, dass die Wissenschaft durch Gesetze und nicht durch Hypothesen gebildet werden muss. Gesetze können vorgeschlagen, discutirt und definitiv festgestellt werden; sie sind dann eine sichere

Basis einer Wissenschaft, die sich ohne Unterlass weiter entwickeln kann auf Grund der von Allen angenommenen Zeichen und Namen. Die Chemie befindet sich allerdings noch nicht in der Lage wie die Physik und Astronomie; sie besitzt zwar auch Gesetze und allgemeine Wahrheiten, von denen einige ebenso fest begründet sind als die der Astronomie und der Physik. Aber verschiedene Personen verschmähen es, diese Gesetze als den Ausgangspunkt der Wissenschaft und als die einzig berechtigte Basis derselben anzuerkennen, was allerdings noch vor 40 Jahren von Männern wie Dumas, Liebig u. A. geschah. Heute versuchen zahlreiche Chemiker, die wenig an die Präcision physikalischer Begriffe gewöhnt sind, die strenge Definition der Gesetze selbst durch repräsentative Bilder dieser Gesetze, d. h. durch Hypothesen, zu ersetzen, welche mit jeder Generation, jeder Secte u. jeder Person wechseln können. Den wahren Charakter der Hypothesen zu zeigen heisst nicht: die Wissenschaft zurückdrängen, sondern den gelehrten Forschern durch Befreiung von einem überflüssigen Balaste die Füglichkeit geben, mit grösserer Sicherheit in der Auffindung der wahren Gesetze der molecularen Mechanik fortzuschreiten. (C. r. **84.** 1189.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Farbstoff des Safrans, von W. Stoddart. Der wohlbekannte Farbstoff des Safrans ist nicht weniger interessant als räthselhaft. In mehreren physikalischen und chemischen Eigenschaften differirt er von allen anderen gelben Farbstoffen, und wenn er nur in geringer Menge zugegen ist, so fällt es doch schwer, ihn zu erkennen. Auch seine Zusammensetzung kennt man noch keineswegs befriedigend, und selbst der kleinste Beitrag zur besseren Charakteristik desselben dürfte daher nicht unwillkommen sein.

Vor Kurzem hatte Vf. einige Zuckerbäckerwaaren zu prüfen, weil sie in Verdacht standen, mit Operment oder chromsaurem Bleioxyde gefärbt zu sein. Sie waren im Ganzen weiss, kugelrund, bestanden nur aus Zucker, und jedes Stück hatte einen etwa erbsengrossen Kern von canariengelber Farbe.

Einen Brocken des Confectes versetzte er in einer Proberöhre mit verdünnter Salzsäure. Sofort verschwand alle Farbe. Als er dann ein Kupferblech an einem Platindrahte eintauchte u. zum Kochen erhitzte (Reinsch' Arsenikprobe) so bemerkte er mit Erstaunen, dass die gelbe Farbe sehr schön und mit einem Stiche ins Roth wieder zum Vorscheine kam. Dieser Versuch wurde mehrmals mit demselben Erfolge wiederholt, kann daher als eine sichere und leicht auszuführende Probe auf Safran benutzt werden. Unerlässlich ist aber, dass man eine nur schwache Solution des Safranfarbstoffes anwendet. Curcuma verhält sich ähnlich, kann jedoch leicht an dem Verhalten zu Alkalien erkannt werden, denn diese wirken auf das Safrangelb nicht ein.

Als Vf. nun aber mit einem verdünnten Aufgusse des Safrans (der Narben des Crocus sativus) selbst zu experimentiren anfing, stiess er auf Schwierigkeiten. Wohl wurde die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Salzsäure entfärbt, allein sie blieb nach dem Eintauchen des Kupferplatin-Elementes beim Kochen farblos. Vf. kam dann auf die Vermuthung, dass zugleich auch Zucker zugegen sein müsse, und in der That trat, als er zu der Probe ein wenig Zucker setzte, sofort Gelbfärbung mit rother Fluorescenz ein. Soll also die Prüfung auf Safrangelb angestellt werden, so ist die Anwesenheit von Zucker unbedingt erforderlich. Wie empfindlich die Reaction ist, geht daraus hervor, dass sie noch sehr deutlich eintritt, wenn die Flüssigkeit blos $^1/_{28232}$ ihres Gewichtes Crocus-Narben enthält.

Der natürliche Farbstoff des Safrans hat den Namen Polychroit bekommen, besteht aber offenbar aus zwei Materien, einer rothen und einer gelben. Er löst sich leicht im Wasser, aber nicht in Aether und in absolutem Weingeiste. Seine wässerige Lösung wird durch Chlor, Salpetersäure und Salzsäure entfärbt, doch ist dazu von letztgenannter Säure eine bedeutende Menge erforderlich. Ausser dem Farbstoffe enthält der Safran noch Rohrzucker, Traubenzucker, Gummi und ätherisches Oel, welches der Träger seines Geruches ist.

Folgendes ist das Mittel aus mehreren Analysen.

Farbstoff (Polychroit) . .	62,31
Aetherisches Oel . . .	1,32
Rohrzucker	0,43
Traubenzucker	0,11
Gummi u. verwandte Materien .	8,50
Cellulose	9,64
Mineralsubstanzen . . .	6,82
Wasser	10,87
	100,000

Das ätherische Oel ist hellgelb und nach Weiss isomer mit dem Carvol ($C_{10}H_{14}O$), welches in so vielen ätherischen Oelen vorkommt. Im Verlaufe der Zeit gesteht es zu einer weissen festen Masse, welche aber dieselbe Zusammensetzung hat wie die Flüssigkeit und dem Thymol ähnelt. Kocht man einen Safranaufguss mit Salzsäure, so wird er zersetzt und es erfolgt ein reichlicher flockiger, rother Niederschlag von Crocin, ($C_{16}H_{18}O_6$). Getrocknet stellt derselbe ein hellrothes Pulver dar, welches sich ziemlich gut in Weingeist, aber gar nicht mehr in Wasser löst, mithin die entgegengesetzten Eigenschaften des Polychroits besitzt. 100 Gwthle. Safran liefern 9—10 Thle. Crocin. Sehr leicht löst sich das Crocin in Alkalien, und zwar mit prächtig gelber Farbe; Säuren schlagen es wieder nieder.

Die von dem (durch Kochen mit Salzsäure) ausgeschiedenen Crocin getrennte Flüssigkeit enthält noch den gelben Farbstoff nebst vielem Zucker u. demselben gelben ätherischen Oele, welches die Pflanze ursprünglich liefert. Weiss giebt von dem Zersetzungsprocesse des Polychroits durch Säuren folgendes Bild:

$$\underset{\text{Polychroit}}{C_{48}H_{60}O_{18}} + H_2O = \underset{\text{Crocin}}{2\,C_{16}H_{18}O_6} + \underset{\text{Carvol}}{C_{10}H_{14}O} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Aber dies ist wahrscheinlich nicht ganz richtig, denn es ist dabei keine Rücksicht genommen auf den nach der Fällung des Crocins gelöst gebliebenen (gelben) Farbstoff; auch erklärt es nicht die Wirkung von dem Zusatze einer grösseren Menge Zucker, als im Safran enthalten ist. Ueberdies müsste man obiger Gleichung zufolge mehr Crocin bekommen, als das Experiment wirklich liefert. Die Anwesenheit von mehr Zucker, als ursprünglich vorhanden, scheint zur vollständigen Zersetzung des Polychroits erforderlich zu sein, und der Process wahrscheinlich in nachstehender Weise zu verlaufen:

$$\underset{\text{Polychroit}}{C_{48}H_{60}N_{18}} + \underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Crocin}}{2\,C_{16}H_{18}O_6} + \underset{\text{Carvol}}{C_{10}H_{14}O} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Das aus alkalischer Lösung durch Säuren niedergeschlagene Crocin sieht nicht hellroth, sondern dunkelbraun aus, und scheint ein Hydrat $= 2\,C_{16}H_{18}O_6 + 3\,H_2O$ zu sein.

Die Elementar-Analyse des vollständig trockenen Crocins lieferte dasselbe Resultat, wie es Weiss erhalten hat.

Versetzt man eine Lösung von Polychroit mit Zucker, so tritt Gährung ein und es fällt Crocin nieder. Dies kann man oft beobachten in altem Syrupus Croci, denn der daraus geschiedene rothe Absatz ist nichts anderes als Crocin. (Pharm. J. and. Transact.; Pharm. Centralh. 18. 84.)

Ueber Diffusion der Dämpfe durch Thonzellen, von Puluj. Der zu den Versuchen verwendete Apparat bestand aus einer mit Millimetertheilung versehenen Glasröhre, welche in eine Thonzelle eingekittet und bis zu derselben durch ein Brett durchgesteckt war. Ueber die Thonzelle wurde eine Glasglocke gestülpt. Nach sorgfältiger Benetzung der Glasröhre mit Seifenlösung wird in derselben mittels Seifenlamelle ein dünnes Glimmerscheibchen suspendirt und auf diese Weise ein bestimmtes Luftvolumen abgesperrt. Wird die flüchtige Flüssigkeit unter die Glocke gebracht, so beginnt die Diffusion, was sich durch Stellenänderung des Scheibchens manifestirt. Aus der Anfangs- und Endstellung des Glimmerscheibchens, dem Barometerstande und dem der Beobachtungstemperatur entsprechenden Spannkraftmaximum des Dampfes berechnet sich dessen äquivalentes Diffusionsvolumen.

Versuche mit Aetherdampf ergaben dieselbe Abweichung vom Graham'schen Gesetze wie die früheren Bestimmungen. Für Chloroformdampf ergab sich eine Zahl, welche von der aus theoretischer Dampfdichte berechneten nur wenig verschieden ist. Versuche mit Alkoholdampf führten zu keinem Resultate, weil die Diffusion desselben von einer gleichzeitig Statt findenden Condensation im Apparate begleitet ist.

Bei Wasserdampf suchte der Vf. die Frage auf indirecte Weise zu lösen, wie sich die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Spannkraftdifferenz in- u. ausserhalb der Thonzelle ändert, wenn im Innern derselben Luft mit Dampf gesättigt ist.

Wäre diese Abhängigkeit bekannt, so liesse sich mit Zuhülfenahme derselben für die relative Feuchtigkeit der Atmosphäre ein Ausdruck ableiten, welcher nur von der Diffusionsgeschwindigkeit in trockener und feuchter Atmosphäre abhängen würde. Macht man daher über jene Beziehung

zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Spannkraftdifferenz irgend eine Annahme, entwickelt mit deren Zugrundelegung die Formel für relative Feuchtigkeit und führt nach derselben die Berechnung der Versuche aus, so wird, wenn die Resultate mit den gleichzeitig gemachten psychrometrischen Bestimmungen in Uebereinstimmung sind, erlaubt sein, auf die Richtigkeit jener Annahme zu schliessen. Ist die Spannkraftdifferenz klein, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit derselben proportional sein, es muss daher auch die Function, welche jene Abhängigkeit darstellen soll, die Eigenschaft haben, dass sie, in eine unendliche Reihe entwickelt, als erstes Glied einen der Spannkraftdifferenz proportionalen Ausdruck liefert. Daher von der Annahme ausgehend, dass

$$v = CS\log\left(2 - \frac{s}{S}\right)$$

[v Diffusionsgeschwindigkeit, S Spannkraftmaximum in- und s Spannkraft des Dampfes ausserhalb der Thonzelle, C eine Constante] wurde für die relative Feuchtigkeit die Formel

$$F = 100\ (2 - 2^{\frac{t'}{t}})$$

abgeleitet, worin t' und t die Zeit bedeuten, welche die Lamelle braucht, um den Raum zwischen zwei bestimmten Marken zu passiren, wenn die Atmosphäre ganz trocken oder mit Dampf von Spannkraft s erfüllt ist. Bestimmungen der relativen Feuchtigkeit mit einem von dem beschriebenen wesentlich nicht verschiedenen Apparate zeigen mit gleichzeitig gemachten psychrometrischen Bestimmungen eine gute Uebereinstimmung. Die Berechnung der Versuche nach einer zweiten Formel, welche von der Annahme einer directen Proportionalität zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Spannkraftdifferenz ausgeht, lieferte viel zu kleine Werthe der relativen Feuchtigkeit, welcher Umstand zum Schlusse berechtigt, dass die logarithmische Function jene Abhängigkeit zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Spannkraftdifferenz viel genauer darstellt.

Versuche, ausgeführt bei verschiedenen Temperaturen in trockener Atmosphäre führten, zum Resultate, dass die Diffusionsgeschwindigkeit in derselben Weise von der Temperatur abhängt, wie das Spannkraftmaximum. Folgt auch für $s = 0$ aus obiger Formel

$$v = AS.$$

Ist die Constante für einen Apparat aus einer Reihe von Versuchen in trockener Atmosphäre bestimmt, so reicht schon die Beobachtung in freier Atmosphäre hin, um deren relative Feuchtigkeit zu bestimmen. Die Zeit t' (in trockener Atmosphäre) berechnet sich aus der Constanten A, dem Barometerstande u. dem der Beobachtungstemperatur entsprechenden Spannkraftmaximum. (Wien. Anz. 1877. 88.)

Ueber Aubeldruck. Im „Arbeitgeber" findet sich über dieses bereits früher besprochene Verfahren von Aubel in Cöln, photographische Abbildungen in wenigen Stunden in eine stahlharte Druckplatte umzuwandeln, welches bisher vom Erfinder sehr geheim gehalten wurde, folgende Mittheilung: Ein durch Fällung von Silber auf eine Glasplatte erhaltenes photographisches Negativ wird auf galvanoplastischem Wege in seinen mit dem Silber bedeckten Stellen durch weitere Silberablagerung verstärkt, wozu eine Operation von zwei Stunden hinreicht; dann setzt man es der Wirkung von Fluorwasserstoffdämpfen aus. Diese Dämpfe greifen das Glas überall da, wo es nicht mit Silber bedeckt ist, heftig an und erzeugen in kurzer Zeit eine Druckplatte, in welche die Zeichnung genau nach der photographischen Aufnahme eingeätzt ist. Dass durch den Aubeldruck nur Striche, nicht aber Töne wiedergegeben werden können, ist nunmehr begreiflich. (Photogr. Arch. 18. 8.)

Schwefelkohlenstoffindustrie in Griechenland, von X. Landerer. Auf Zante, Corfu und in Messenize werden aus den in Korinth am Isthmus vorkommenden Schwefelerden mit 20 bis 50 p. c. Schwefel und aus Coakes grosse Mengen Schwefelkohlenstoff dargestellt, welche zur Ausziehung des noch in den Olivenkernen und Olivenrückständen enthaltenen Oeles (2—4 p. c.) dienen. Der Schwefelkohlenstoff wird aus der Lösung abdestillirt und das zurückbleibende Oel zur Seifenfabrication massenhaft verwendet, ein sehr wichtiger Industriezweig. (B.- und Hüttenm.-Zeitg. 36. 37.)

Dynamit zu Zündhölzchen, von X. Landerer. Es sind neuerdings Zündhölzchen aus Italien nach Griechenland und dem Orient gekommen, welche sich beim Streichen auf einer rauhen Fläche mit grossem Geräusche entzünden. Tritt man zufällig auf ein solches Hölzchen, so geräth dasselbe mit starkem Knalle in Brand. Wahrscheinlich enthält die Zündmasse Dynamit. Es giebt auch Zündhölzchen mit Schiessbaumwolle nach Wagner's Jahresber. 1874. 425. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 36. 37.)

Essigsäure-Bestimmung, von C. Jehn. Ein überschüssiges Quantum von Natriumdicarbonat wird durch eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Essigs zersetzt, die entwickelte Kohlensäure gemessen und daraus der Gehalt an Essigsäure berechnet. (Arch. Pharm.]3] 10. 414.)

Dialysirte Salicylsäure. Seitdem die Darstellung der Salicylsäure fabrikmässig betrieben wird und immer grössere Dimensionen annimmt, ist auch eine stetige Vervollkommnung der Qualität derselben erzielt worden, so dass jetzt mit unserer reinen krystallisirten Salicylsäure eine Waare in den Handel gelangt, welche sowohl hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften wie ihrer chemischen Reinheit alle Ansprüche, die an das Präparat billiger Weise gestellt werden können, befriedigen sollte. Nichtsdestoweniger gingen von manchen Seiten die Wünsche noch weiter und verlangte man besonders eine Qualität, welche blendend weiss und daher absolut frei von jeder Spur harzigtheeriger Substanz ist, welche letztere der Salicylsäure oft mit grosser Hartnäckigkeit anhängt. Man hat sich daher angelegen sein lassen, diese letzten Reste einer fremden Substanz aus der Salicylsäure zu entfernen, und es ist dies nach mannigfachen Versuchen nunmehr auch gelungen. Durch blosses Umkrystallisiren aus wässeriger oder alkoholischer Lösung war dies allein nicht zu erreichen. Beim Umkrystallisiren aus alkoholhaltiger Flüssigkeit wird der harzige Körper um so leichter gelöst und die auskrystallisirende Salicylsäure demnach immer noch Spuren der harzhaltigen Mutterlauge einzuschliessen im Stande sein. Die aus Alkohol krystallisirte Salicylsäure giebt ausserdem schwere grosse Krystallnadeln, welche die gewünschte voluminöse Beschaffenheit des Präparates nicht erreichen lassen. Die günstigsten Resultate erhält man dagegen durch Anwendung des Dialysators, welcher jede Spur unkrystallisirbarer Harzsubstanz zurückhält, so dass die dialysirte Salicylsäure als das in chemischer Reinheit vollkommenste Präparat anzusehen ist, welches bisher dargestellt wurde. Dasselbe empfiehlt sich daher ganz besonders für die Zwecke der Medicin und Chemie, sowie zur Verwendung für Nahrungsmittel.

Der Preis dieses neuen Präparates stellt sich zwar zur Zeit etwas höher als für die krystallisirte Salicylsäure, indess wird bei grösserer Fabrication es möglich sein, denselben so zu ermässigen, dass eine allgemeine Verwendung der dialysirten Salicylsäure nicht behindert wird. (Polyt. Notiz-Bl. 31. 325.)

Chemische Untersuchungen über das Gehirn, von Gobley. Die Resultate dieser bereits früher (1874. 599) citirten Untersuchung sind folgende: 1. Das menschliche Gehirn enthält ungefähr 80 p. c. Wasser. 2. Es enthält ferner zwei eiweissartige Materien, von denen die eine in Wasser löslich ist und sich vom Albumin nicht unterscheidet, die andere sich nicht in Wasser löst und dieser hat Vf. den Namen *Kephalin* gegeben. 3. Das Fett des Gehirnes besteht hauptsächlich aus Cholesterin, Lecithin und Cerebrin, nebst Spuren von Oleïn und Margarin. 4. Es enthält die gewöhnlichen Salze des Organismus und extractive Materien, von denen einige in Wasser u. Weingeist, andere nur in Wasser löslich sind. 5. Unter den Producten der Fäulniss des Gehirnes befinden sich Oelsäure, Margarinsäure, Phosphorglycerinsäure u. Phosphorsäure. 6. Die Zusammensetzung des Gehirnes in 100 Thln. ist ungefähr folgende: 80,00 Wasser, 1,00 Albumin, 7,00 Kephalin, 1,00 Cholesterin, 3,00 Cerebrin, 5,50 Lecithin, 1,50 Oleïn u. Margarin, Inosit, Kreatin, Xanthin etc. Extractivstoffe, 1,00 Salze (Chlorkalium, Chlornatrium, phosphors. Kali, phosphors. Kalk u. phosphorsaure Magnesia). (Arch. Pharm. [3] 10. 445.)

Technische Notizen.

Fabrication des Leuchtgases, von J. P. Gill. (Amer. Pat.) Wasserdampf wird überhitzt, worauf er durch Retorten, welche hoch erhitztes Material enthalten, geleitet wird. Dieser überhitzte Dampf wird alsdann mit Kohlenwasserstoffdämpfen gemengt und das Gemisch durch hoch erhitzte metallische oder mineralische Materialien enthaltende Retorten hinab und herauf geleitet. (Ber. Chem. Ges. 10. 891.)

Process für die Darstellung des Stahls, nach Stephan Barker. (Amer. Patent) — Puddelstahl wird aus gewissen Sorten von kalt erblasenem Roheisen dargestellt, worauf man dasselbe mit magnetischem Eisenoxyde schmilzt und darauf eine Composition von Manganoxyd, alkalischen Salzen und Kalksalzen zusetzt. Der Stahl wird vollendet durch Schmelzen in einem Tiegel mit Manganoxyd, alkalischen Salzen und Austerschalen. (Ber. Chem. Ges. 10. 891.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 31. **Chemisches Central-Blatt.** 1. August 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Knoblauch, Ueber die *Reflexion der Wärmestrahlen von Metallen.* (Ann. d. Phys. und Chem. [Pogg. Ann.] [N. F.] 1. 1.)

A. Winkelmann, Ueber die *Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 63.)

G. Pape, Die *Wärmeleitung im einundeingliedrigen Kupfervitriol.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 126.)

E. Edlund, Ueber die *elektrischen Ströme*, welche bei dem Strömen der Flüssigkeiten durch Röhren entstehen. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 161.)

A. Wüllner, Ueber die *elektrische Influenz auf nichtleitende feste Körper.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 247.)

K. Antolik, Ueber *elektrische Rauchfiguren.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 310.)

Munk, *Blitzableiter im Alterthume.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 320.)

W. Hankel, Ueber das *magnetische Verhalten des Nickels und Kobaltes.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 285.)

E. Eisenlohr, Zur *Metallreflexion.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 199.)

4. Organische Chemie.

Ad. Lieben und **G. Janecek**, Ueber den *normalen Hexylalkohol und normale Oenanthylsäure.* (Ann. Chem. 187. 126.)

A. Pinner, Ueber ein *Hexylchloral.* Vor längerer Zeit (1875. 757) erwähnte Vf. einer Substanz, welche er aus einem bei der Destillation des Rohbutylchlorals erhaltenen Oele abgeschieden hatte. Nachdem er wieder in Besitz grösserer Quantitäten dieses Oeles gelangt war, hat er daraus den zwischen 212—214° siedenden Antheil analysirt und denselben als Hexylchloral, $C_6H_9Cl_3O$, erkannt. Dasselbe erinnert im Geruche an Butylchloral, giebt mit Wasser kein festes Hydrat, ebenso wenig mit Blausäure ein Cyanhydrat; dagegen wird es durch starke Basen in ameisensaures Salz, Chlorid und $C_5H_8Cl_2$ gespalten:

$$C_6H_9Cl_3O + 2\,NaHO = C_5H_8Cl_2 + NaCl + NaCHO_2 + H_2O.$$

Durch rauchende Salpetersäure wird es oxydirt und giebt *Trichlorcapronsäure*, $C_6H_9Cl_3O_2$, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, in Petroleumäther etwas schwerer löslich ist, bei 64° schmilzt und durch Reduction mit Zink und Säure eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$, *Hexylensäure*, giebt. Diese krystallisirt aus Aether in glänzend weissen, langen, flachen, biegsamen Nadeln, aus Petroleumäther in rautenförmigen, übereinander geschobenen Blättchen, schmilzt bei 39°, ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, Petroleumäther. Ob die Hexylensäure mit einer der bekannten, gleich zusammengesetzten Säuren (Hydrosorbinsäure, Brenzterebinsäure, Aethylcrotonsäure) identisch ist, lässt sich noch nicht entscheiden. (Ber. Chem. Ges. 10. 1052.)

A. Pinner, Versuche über die *anfängliche Einwirkung von Chlor auf Aldehyd.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1056.)

A. Pinner, Ueber *Allylentetrachlorid*, $C_3H_4Cl_4$. Dasselbe wurde aus dem Rohbutylchloral abgeschieden und ist eine angenehm riechende, bei 150° siedende Substanz. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1057.)

J. G. Kramers, Ueber die *Zersetzung von Phenol in der Glühhitze.* Vf. erhitzte reines Phenol in einem eisernen Rohre zum Glühen und fing die Zersetzungsproducte in einer abgekühlten Vorlage auf. Die Untersuchung ergab das Vorhandensein von Benzol, Naphtalin und Anthracen; Acenaphten und Diphenyl konnten nicht nachgewiesen werden. Dagegen fand sich ein Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung der des Fluorens nahe kam. Da Hofmann bei früheren Versuchen, als er Phenoldampf durch einen glühenden Flintenlauf leitete, kein Benzol auffinden konnte, so wurde zur Sicherstellung des Resultates der Versuch nochmals in einer Glasröhre wiederholt, und auch hier wurde Benzol nachgewiesen. (Arch. Pharm. [3] **10.** 440.)

L. Liebermann, Ueber *Nitrobenzoësäuren.* Nachdem Fittica neuerlich abermals seine frühere Behauptung von der Existenz einer vierten Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzp. aufrecht erhalten hat (S. 324), theilt Vf. verschiedene Schmelzpunktsbestimmungen mit, welche genügen einerseits um zu zeigen, dass durch Mischungen der drei bekannten u. vor der Hand möglichen Nitrobenzoësäuren andere von niedrigeren Schmelzpunkten entstehen können, andererseits um speciell die Existenz einer Nitrobenzoësäure von 127° Schmelzp. zu leugnen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1036.)

L. B. Hall und **Ira Remsen**, Ueber die *Oxydation der Mesitylensulphosäure.* Vor einiger Zeit wurde von Remsen (1875. 822) gezeigt, dass die zwei isomeren Toluolsulphosäuren sich gegen Oxydationsmittel verschieden verhalten. Während die Parasäure mittels der Chromsäuremischung leicht in Parasulphobenzoësäure verwandelt wird, bleibt die Orthosäure unter dem Einflusse derselben Mischung unverändert, oder im Falle eine Einwirkung überhaupt Statt findet, sind die Producte die einfachsten Oxydationsproducte, hauptsächlich Kohlensäure und Wasser. Die Vff. haben nun einen ähnlichen Versuch mit der Mesitylensulphosäure ausgeführt, da diese Säure zugleich die Constitution der beiden Toluolsulphosäuren besitzt. Mit anderen Worten, in der Mesitylensulphosäure hat man die Sulphogruppe in der Orthostellung gegen zwei Methylgruppen und in der Parastellung gegen die dritte Methylgruppe. Danach müssten sich die Methylgruppen gegen Oxydationsmittel verschieden verhalten, je nachdem sie sich in der Ortho- oder in der Parastellung befinden. Es ist schon bekannt, dass, wenn mesitylensulphosaures Kalium mit Kali geschmolzen wird, eine Methylgruppe in Carboxyl verwandelt wird, und es war daher zu erwarten, dass die Sulphosäure selbst, direct oxydirt, in eine ein Carboxyl enthaltende Säure übergehen würde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Die Sulphosäure wurde zuerst in das entsprechende Sulphamid umgewandelt und dieses sodann durch Chromsäuremischung oxydirt. Hierbei wurde eine Säure erhalten, in welcher nur eine Methylgruppe, und zwar die Paragruppe, in Carboxyl umgewandelt war. Sie ist deshalb *Parasulphaminmesitylensäure*, deren Zusammensetzung durch die Analyse des Kupfersalzes festgestellt wurde. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure in einer geschlossenen Röhre auf 100° wurde sie in Mesitylensäure zurück verwandelt, indem die Sulphamingruppe direct durch Wasserstoff ersetzt wurde. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1039.)

E. Hart und **Ira Remsen**, Ueber *isomere Sulphosäuren aus Paranitrotoluol.* Von den vielen theoretisch möglichen Modificationen der Nitrotoluolsulphosäure sind bis jetzt drei gut bekannt: Eine aus Paranitrotoluol, eine aus Orthonitrotoluol u. eine aus Metanitroxylol. Die erste von diesen ist am sorgfältigsten untersucht worden. Beilstein und Kuhlberg erhielten sie durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Nitrotoluol. Dieselben bemerken ausdrücklich, dass bei dieser Reaction nur eine Sulphosäure entsteht. Die Vff. theilen Versuche mit, welche zeigen, dass diese Bemerkung nicht für alle Fälle berechtigt ist. Sie erhielten durch Behandlung von Paranitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure zwei Modificationen der Sulphosäure, deren Calciumsalze deutlich verschieden waren. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1046.)

M. W. Iles und **Ira Remsen**, Ueber die *Oxydation der Sulphosäuren des Metaxylols.* Ziemlich reines Steinkohlentheerxylol wurde in die Sulphosäuren und diese dann in die entsprechenden Sulphamide umgewandelt, welche durch fractionirte Krystallisation getrennt werden konnten. Die Vff. haben auf diese Weise drei gut charakterisirte Sulphamide erhalten. Diejenige Modification, welche die Hauptmenge bildet, ist eine von den zwei von Jacobsen (S. 115) bereits gefundenen; sie schmilzt bei 132°. Die zweite von J. erwähnte Verbindung, welche bei 102° (die Vff. haben für die neue Verbindung 110° gefunden) schmilzt, entstand in ungefähr ein Viertel der Quantität der ersten, und die dritte Modification war in kleinster Quantität in dem Gemenge vorhanden. Zum Zwecke der Trennung wurden die rohen Sulphamide mit Wasser erhitzt, wobei sich immer ein Oel abscheidet, während der ungeschmolzene Theil in Lösung geht. Aus letzterer krystallisirt hauptsächlich das Amid vom Schmelzp. 132°. Ferner wurden isolirt das Amid vom Schmelzp. 110° und ein drittes,

dessen Schmelzp. nahe bei 143° liegt. Der Oxydation wurden nur die beiden ersten unterworfen. Das von 132° wurde durch Chromsäuremischung vollständig verbrannt. Aus dem von 110° erhielt man eine bei 235° schmelzende krystallinische Säure, welche sich durch die Analyse ihres Bariumsalzes als *Sulphamintoluylsäure*, $C_6H_3(SO_2NH_2)CH_3.COOH$, erwies. Dass hierbei nur eine Methylgruppe oxydirt wurde, zeigt, dass die Sulphamingruppe in dem Molekül des Sulphamides nicht symmetrisch gegen die zwei Methylgruppen gestellt sein konnte. Deshalb muss sich in dem Sulphamid vom Schmelzp. 110° die Sulphamingruppe gegen das eine Methyl in der Orthostellung und gegen das andere in der Parastellung befinden. In dem anderen Amide vom Schmelzp. 132° ist die Sulphamingruppe entweder in der Metastellung oder in der Orthostellung gegen die zwei Methylgruppen. (Ber. Chem Ges. **10.** 1042.)

H. Ost, Weitere Mittheilungen über die *aus Phenol und Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren.* Wie Vf. kürzlich (1876. 676) gezeigt hat, bleibt die Einwirkung der Kohlensäure auf Phenol bei der Bildung der Salicylsäure nicht stehen. Es wurden durch weiteres Erhitzen im Kohlensäurestrome ausser Salicylsäure noch Phenoldi- und Phenoltricarbonsäure gewonnen. Die vorliegende Mittheilung giebt nähere Angaben über die zweckmässige Gewinnung und Reindarstellung, sowie über das Verhalten dieser beiden Säuren. *Phenoldicarbonsäure* spaltet sich beim Erhitzen ihres neutralen Natronsalzes auf 250° in basisches Salz, Kohlensäure und Phenol, während das basische Salz in höherer Temperatur unverändert bleibt. Dagegen giebt das neutrale oder basische Kalisalz beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 280—300° Paraoxybenzoësäure und Kohlensäure, von welcher ein Theil zur Bildung von Phenyltricarbonsäure verwendet wird. Dieser Uebergang der Phenoldicarbonsäure in Paraoxybenzoësäure einerseits, andererseits ihre Entstehung aus Salicylsäure und ihre partielle Rückbildung in letztere beim Erhitzen für sich sprechen dafür, dass sie sowohl das Salicylsäurecarboxyl wie dasjenige der Paraoxybenzoësäure enthält. Durch Vergleichung des Methyläthers der Phenoldicarbonsäure und des Verhaltens der letzteren zu Salzsäure ergab sich die von vornherein anzunehmende Verschiedenheit derselben von der Oxyterephtalsäure Burkhardt's (S. 229).

Phenoltricarbonsäure, $C_6H_2(OH)(COOH)_3$. Um den Zusammenhang derselben mit anderen schon bekannten Verbindungen festzustellen, wurde ihr Hydroxyl durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Reduction der entstandenen Chlorverbindung mittels Natriumamalgam durch Wasserstoff ersetzt. (Die Anwendung rauchender Jodwasserstoffsäure zum Zwecke dieser Reduction führte nicht zum Ziele.) Hierdurch wurde eine dreibasische Benzoltricarbonsäure erhalten, welche mit der von Fittig aus dem Mesitylen dargestellten *Trimesinsäure* identisch ist. Vf. betrachtet daher die Phenoltricarbonsäure als *Oxytrimesinsäure.* In der genannten Weise entsteht aus dieser durch Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor zuerst *Chlortrimesinsäure*, $C_6H_2Cl(COOH)_3$, welche sowohl in freiem Zustande als auch mit Baryt verbunden analysirt wurde, und dann durch Ersetzung des Chloratomes mit Wasserstoff mittels Natriumamalgam Trimesinsäure. Von ihr wurden verschiedene Salze, sowie auch der Aetyläther dargestellt, welche in ihren Eigenschaften mit den von Fittig erhaltenen entsprechenden Verbindungen übereinstimmten. Versuche, welche in der Absicht angestellt wurden, mehr als 3 Mol. Kohlensäure in das Phenol einzuführen, sind ohne Erfolg geblieben. Man muss letztere also als das Endproduct der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenol ansehen. Die beiden letzten Wasserstoffatome werden also hier so wenig wie bei der Einwirkung von Salpetersäure substituirt, wo das Endproduct, die Pikrinsäure, auch nur $3NO_2$ enthält. (J. pr. Chem. [N. F.] **15.** 301.)

P. Perrenoud, Ueber *Metanetholcampher*, $C_{10}H_{12}O$, u. Metanetholcamphersulphosäure, $C_{10}H_{11}O.SO_3.OH$. (Ann. Chem. **187.** 63.)

Boh. Raymann, Ueber den *Orthotolylaldehyd.* Monochlororthoxylol (S. 99) wird mit Wasser und salpeters. Blei am Rückflusskühler erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, und das Product mit Aether geschüttelt, welcher ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel aufnimmt. Diese Lösung giebt mit saurem schwefligs. Kalium die für die Aldehyde charakteristische Verbindung. Die Zusammensetzung dieses Aldehyds (Orthotolylaldehyd) ist $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}$. Er bildet eine gelbliche, stark lichtbrechende, bei 200° siedende Flüssigkeit und geht durch Oxydation in Orthotolylsäure über; mit Natriumamalgam und Wasser behandelt liefert er den entsprechenden Alkohol $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}$, welcher in Nadeln krystallisirt, die in Alkohol löslich, in Wasser wenig löslich sind, bei 54° schmelzen und bei 210° sieden. Die minimale Menge, welche erhalten wurde, gestattete kein weiteres Studium des Alkohols. Ausser dem Alkohol entstand noch ein dem Hydrobenzoin analoges, bei 173° schmelzendes Product, wahrscheinlich *Hydrotoluoin.* — *Dichlororthoxylol* (a. a. O.) schmilzt bei 103° und giebt, wenn es ebenso behandelt wird wie das Monochlororthoxylol, ein sublimirbares in rhombischen Tafeln krystallisirendes Product, welches seinen Eigenschaften zufolge (Schmelzpunkt und Aussehen) identisch mit dem von Kolbe und Wischin beschriebenen Phtalsäurealdehyd sein muss. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 498.)

F. R. Japp u. G. Schultz, Ueber das *Vorkommen von Methylanthracen im Steinkohlentheer.* Das Methylanthracen wurde zuerst von Weiler (1874. 675) u. fast gleichzeitig von Fischer (1874. 676), bald darnach von Liebermann (1875. 691) auf verschiedenen Wegen dargestellt und neuerlich von Schultz unter den Zersetzungsproducten des Terpentinöles durch starke Hitze gefunden (S. 214). Letzterer sprach die Vermuthung aus, dass es auch im Steinkohlentheere enthalten sein müsse. Diese Vermuthung hat sich bestätigt. Ein Phenanthrenrohmaterial war durch fractionirte Oxydation mit Chromsäuremischung zum grössten Theile von Anthracen befreit und schliesslich im Dampfstrome destillirt worden. Beim Umkrystallisiren der geschmolzenen bräunlichen Masse aus Alkohol erhielt man neben Anthracen Phenanthren. Die dunklen Mutterlaugen aber enthielten ausserdem noch einen über 360° siedenden Körper, welcher sich bei näherer Untersuchung als Methylanthracen erwies, auch bei der Oxydation *Anthrachinoncarbonsäure* gab, welche alle Eigenschaften der von Weiler, Fischer, Liebermann und vom Rath beschriebenen Substanz besass. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1049.)

G. Schultz, Bemerkung über das *Vorkommen von Methylanthracen im Anthracen.* Wenn das Methylanthracen, welches im Phenanthrenrohmaterial (s. vorstehende Mitth.) nachgewiesen wurde, sich auch im Anthracen findet, so ist dies auf die Werthbestimmung des letzteren nicht ohne Einfluss. Dieses wird bekanntlich durch Ueberführung in Anthrachinon (Oxydation durch Chromsäuremischung) und Wägen des letzteren bestimmt. Bei der Fabrication des Alizarins dagegen, welche unter anderen Bedingungen erfolgt, entsteht aus dem Methylanthracen Methylanthrachinon und aus diesem Methylalizarin, welches ein ebenso guter Farbstoff ist wie das Alizarin. Daraus folgt, dass das Anthracen bei einem Gehalte an Methylanthracen (welches bei jener Oxydation durch Chromsäure in lösliche Anthrachinoncarbonsäure übergeht) unter seinem Werthe bezahlt wird. Mit Bestimmtheit ist im käuflichen Alizarin eine Verbindung des Methylanthracens noch nicht nachgewiesen worden. Vielleicht ist die Purpuroxanthincarbonsäure von Schunk und Römer (S. 293) ein Derivat dieses Kohlenwasserstoffes. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1051.)

C. R. A. Wright, Ueber *Narcotin, Cotarnin und Hydrocotarnin.* 5. Theil. Zahlreiche Versuche wurden in der Absicht ausgeführt, das Cotarnin in einfachere Körper zu spalten, um dadurch einen Aufschluss über dessen Structur zu erhalten; dieselben waren ebenso fruchtlos als die zur Synthese des Narcotins aus Gemengen von Hydrocotarnin und Opiansäure ausgeführten. Bei der Einwirkung von Brom auf bromwasserstoffs. Hydrocotarnin traten folgende Reactionen ein:

$$1.\ C_{12}H_{15}NO_3,\ HBr_2 + Br_2 = HBr + \underset{\substack{\text{bromwasserstoffs.}\\ \text{Bromhydrocotarnin.}}}{C_{12}H_{14}BrNO_3,HBr}$$

$$2.\ C_{12}H_{14}BrNO_3,HBr + Br_2 = 2HBr + \underset{\substack{\text{bromwasserstoffs.}\\ \text{Bromcotarnin.}}}{C_{12}H_{12}BrNO_3,HBr}$$

$$3.\ C_{12}H_{12}BrNO_3,HBr + Br_2 = \underset{\substack{\text{bromwasserstoffs.}\\ \text{Tribromhydrocotarnin.}}}{C_{12}H_{12}Br_3NO_3,HBr}$$

Der Bildung der beiden ersten Körper geht die eines unbeständigen Additionsproductes $C_{12}H_{15}Br_2NO_3HBr$ resp. $C_{12}H_{14}Br_3NO_3NBr$ voraus. Das dritte Additionsproduct, das bromwasserstoffs. Tribromhydrocotarnin ist eine wohlcharakterisirte krystallinische beständige Substanz. Das Bromhydrocotarnin und Bromcotarnin stehen in ihren Eigenschaften dem Hydrocotarnin und dem Cotarnin nahe. Das erstere krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 76°, das zweite ist $C_{12}H_{12}BrNO_3,H_2O$ und giebt sein Wasser unter Zersetzung bei 100° ab. Die bromwasserstoffsauren Salze derselben krystallisiren gut: Das des ersteren ist wenig löslich in Wasser und wasserfrei, das des zweiten leicht löslich und enthält 1 Mol. H_2O. Beim Erhitzen auf 200° schmilzt das bromwasserstoffs. Bromcotarnin und giebt unter Ausstossen von brennbaren Dämpfen (wahrscheinlich CH_3Br) Bromwasserstoff ab, wobei eine geringe Menge von dem bromwasserstoffs. Salze einer neuen Base gebildet wird, welche die Vff. *Turconin*, $C_{11}H_9NO_3$, nennen; ausserdem entsteht in reichlicheren Mengen eine indigblaue Substanz, nämlich das bromwasserstoffs. Salz einer Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$. Diese Base und ihre Salze sind alle ziemlich löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff etc.; Anilin und Eisessig lösen jene in geringer Menge auf und geben damit tief blaue Flüssigkeiten; concentrirte Schwefelsäure löst die Base ebenfalls unter Bildung eines Sulphates $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_2H_2SO_4$. Die Lösung hat eine in Schönheit und Intensität an Magenta erinnernde Farbe. Das bromwasserstoffsaure Tribromhydrocotarnin schmilzt bei 200° und zersetzt sich dabei nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{12}Br_3NO_3HBr = HBr + CH_3Br + C_{11}H_8BrNO_3,HBr,$$

unter Entstehung von bromwasserstoffs. Bromtarconin. Das Bromtarconin bildet scharlach-

rothe Krystalle von der Formel $C_{11}H_8BrNO_3,2H_2O$, welche bei 100° carmoisinroth werden. Dieser wasserfreie trockne Rückstand löst sich in heissem absoluten Alkohol und scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in carmoisinrothen Krystallen wieder ab; wenn aber die geringste Spur von Feuchtigkeit vorhanden ist, so wird das scharlachrothe Hydrat wieder gebildet. Die Salze sind blassgelb, krystallisiren gut und lösen sich schwer in kaltem Wasser. Das chlor- und das bromwasserstoffs. Salz enthalten $2H_2O$. Bromwasserstoffs. Cotarnin ist sehr leicht löslich und giebt mit Brom als Additionsproduct bromwasserstoffs. Dibrombydrocotarnin, $C_{12}H_{18}Br_2NO_3,HBr$, welches bei längerer Einwirkung von Brom bromwasserstoffs. Tribromhydrocotarnin bildet; letzteres ist identisch mit dem aus Hydrocotarnin erhaltenen Producte. Bei der Einwirkung von Wasser zerfällt das bromwasserstoffs. Dibromhydrocotarnin in Bromwasserstoff und bromwasserstoffs. Bromcotarnin. Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure nimmt das Bromcotarnin H_2 auf und giebt Bromhydrocotarnin, welches identisch mit dem durch Bromiren von Hydrocotarnin erhaltenen ist. Durch Einwirkung von überschüssigem Jodwasserstoff auf Opiansäure wird fast die theoretische Ausbeute von CH_3J nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}O_5 + 2HJ = 2CH_3J + C_8H_6O_5 \text{ (Noropiansäure)}$$

erhalten. Die so erhaltene Noropiansäure krystallisirt mit $2H_2O$ und ist nicht identisch mit dem von Tiemann als Isonoropiansäure neuerlich beschriebenen Körper. (Chem. N. 35. 249.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Em. Pott, Untersuchungen betreffend die *Fortpflanzung der Wärme im Boden durch Leitung.* (Forts. von S. 408). Nachdem der Schluss dieser eingehenden und umfangreichen Untersuchung, auf deren Einzelheiten wir verweisen müssen, jetzt vorliegt, geben wir in Folgendem eine Zusammenstellung der Resultate. Für die relative Wärmeleitungsfähigkeit der zur Untersuchung gelangten theils lockeren, theils festgestampften lufttrocknen Bodensubstanzen, sowie derselben in feuchter oder nasser Beschaffenheit, ergiebt sich nach dem Vorausgeschickten folgende Reihe:

			Relative Wärmeleitungsfähigkeit.
1.	Lufttrockn.	Kreide, pulverförmig und locker	85,2
2.	„	Humus I, „ „ „	90,7
3.	„	Humus II, in feinen Bröckchen und locker	90,7
4.	„	Kaolin, pulverförmig und locker	90,7
5.	„	Humus III, in groben Bröckchen und locker	91,6
6.	„	Kreide, pulverförmig und festgestampft	92,6
7.	„	Thon I, „ „ locker	94,1
8.	Nasser	Humus I, „ „ „	94,3
9.	Lufttrockn.	Kaolin, „ „ festgestampft	96,4
10.	„	Humus I, „ „ „	98,1
11.	„	Quarz, „ „ locker	100,0
12.	„	Thon III, grobe Bröckchen und locker	100,5
13.	„	Thon II, feine „ „ „	101,4
14.	„	Feiner Quarzsand I, locker	104,6
15.	„	Quarz, pulverförmig und festgestampft	106,7
16.	„	Mittelfeiner Quarzsand II, locker	108,4
17.	„	Thon I, pulverförmig und locker, mit haselnussgrossen Quarzsteinen	109,0
18.	„	Thon I, pulverförmig und locker mit hühnereigrossen Kalksteinen	109,0
19.	„	Grober Quarzsand III, locker	110,2
20.	„	Thon I, pulverförmig und locker, mit haselnussgrossen Kalksteinen	115,8
21.	„	Thon I, pulverförmig und locker, mit hühnereigrossen Quarzsteinen	122,2
22.	Nasse	Kreide, pulverförmig und locker	153,2
23.	Nasses	Kaolin, „ „ „	155,6
24.	Feuchter	feiner Quarzsand I, locker	182,1
25.	Nasser	feiner Quarzsand I, „	197,9
26.	„	Quarz, pulverförmig und locker	201,7

Hiernch leiten im *lufttrocknen* Zustande von den bodenbildenden Substanzen Quarz, Kaolin, Humus und kohlens. Kalk der erstere die Wärme am besten, der letztere am schlechtesten, während sich der Humus und das Kaolin zwischen jenen beiden ungefähr gleich halten. Der ausser dem Kaolin zur Untersuchung gezogene Töpferthon verhielt sich bezüglich seiner

Wärmeleitungsfähigkeit im lufttrocknen Zustande zwar besser als die entsprechenden Humussorten, doch ist dies nur dem Umstande zuzuschreiben, dass derselbe wie jeder Töpferthon nicht sandfrei war und ausserdem mehr Feuchtigkeit als das Kaolin enthielt. Im *nassen* Zustande gestaltet sich das Verhältniss dieser Substanzen anders. In diesem Falle ist der Humus bei Weitem der schlechteste Wärmeleiter; ihm folgen der kohlensaure Kalk, das Kaolin und zuletzt der Quarz, welcher auch hier als bester Wärmeleiter erscheint. Es wurde ferner festgestellt, dass ein lockerer Boden die Wärme weniger, als ein dichter und fester, leitet, und dass die untersuchten lufttrocknen Materialien mit der Abnahme ihres Feinheitsgrades im Allgemeinen ein Zunahme ihrer Wärmeleitungsfähigkeit bekunden. Letzteres scheint jedoch nicht der Fall zu sein bei nassem, beziehungsweise mit Wasser gesättigtem Boden. (Vgl. No. 11, 14, 16, 19 mit 25 und 26.) Diese widersprechenden Erscheinungen können nur dadurch erklärt werden, dass mit der Abnahme des Feinheitsgrades eines Bodens die Hohlräume in demselben sich vergrössern, nur unvollkommen mit Wasser erfüllt sein können, und demnach ein weniger feiner, nasser Boden mehr Luft enthält. Das Vorkommen von Luft oder überhaupt Gasen im Boden hemmt aber die Wärmeleitung des letzteren in hohem Grade. Nur durch eine solche Annahme können wir es wenigstens erklärlich finden, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der untersuchten lufttrockenen Bodenmaterialien so bedeutend gesteigert wurde, wenn dieselben in einen feuchten, bez. mit Wasser gesättigten Zustand versetzt wurden. Endlich wurde constatirt, dass das Vorkommen von Steinen im Boden dessen Wärmeleitungsfähigkeit steigert. Wollte man auf Grund der hierdurch constatirten Thatsache, dass ein nasser, quarzreicher, feiner, fester, mit Steinen untermischter Boden die Wärme am besten leitet, einen solchen Boden auch für den wärmsten ansehen, so würde man darin ebenso fehlen, als wenn man aussprechen würde, nasse Boden seien die wärmsten, weil sie die Wärme besser leiten als trockne. Denn obwohl der Wärmegrad des Bodens von der Wärmeleitung abhängt, so kommt doch vor Allem die für die Erwärmung nach unten zur Verfügung stehende Wärmemenge in Betracht. Diese aber wird bei einem nassen Boden in Folge der grossen Wärmecapacität des Wassers und der durch die Verdunstung latent werdenden Wärme bei einem nassen Boden beträchtlich vermindert und deshalb wird ein solcher sich stets schwerer erwärmen und im Allgemeinen nicht wärmer als ein trockner Boden sein können. Vf. citirt in Bezug hierauf Versuche von **Wollny**: „über *Temperatur und Verdunstung des Wassers in verschiedenen Bodenarten und den Einfluss des Wassers auf die Bodentemperatur.*“ (Landw. Jahrbücher **5**.) Die Resultate dieser Untersuchungen, auf welche wir verweisen, in Verbindung mit den obigen zeigen, dass der Einfluss der Wärmeleitungsfähigkeit eines Bodens betreffs Regelung seiner Temperaturverhältnisse bisher überschätzt wurde. Dieser Einfluss tritt dem gegenüber, welcher durch die in einem Boden vorkommenden Wassermengen in anderer Weise ausgeübt wird, unbedingt zurück und findet erst in zweiter Linie äusserlich wahrnehmbaren Ausdruck. (Landw. Vers.-Stat. **20**. 321.)

P. Cazeneuve, Untersuchungen über das *Hämatin*. Darstellung; Einwirkung von Alkalien (Baryt) und von Säuren (Salzsäure); spectroskopisches Verhalten. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 485.)

F. Hoppe-Seyler, Ueber *Unterschiede im chemischen Bau und der Verdauung höherer und niederer Thiere.* (Pflüger's Arch. **14**. 394; Med. C.-Bl. **15**. 453.)

A. Kunkel, Ueber den *Stoffwechsel des Schwefels im Säugethierkörper*. (Pflüg. Arch. **14**. 344; Med. C.-Bl. **15**. 410.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

S. L. Penfield, Ueber die *Zusammensetzung des Triphylits* von Grafton, New-Hampshire. (Sill. Amer. J. [3] **13**. 425.)

G. C. Broadhead, Ueber *Barytkrystalle* von Morgan County (Missouri) u. über *Göthit* von Adair County (Missouri). (Sill. Amer. J. [3] **13**. 419.)

H. Laspeyres, Die *chemische Zusammensetzung des Leadhillits*. Dieses Mineral ist von verschiedenen Chemikern analysirt worden und hat die empirische Formel $Pb_4SC_2O_{13}$ erhalten. Vf. hat indess durch neuere Analysen nachgewiesen, dass der Leadhillit dieselbe Zusammensetzung hat, wie der Maxit (vergl. 1876. 680), nämlich $H_{10}Pb_{18}C_9S_5O_{56}$. Auch krystallographische Messungen haben dies bestätigt. (J. pr. Chem. [N. F.] **15**. 317.)

Wilh. Köhler, Die *Steinkohlenformation in Nord-Spanien*. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **36**. 201. 227. 239.)

J. W. Thomas, Ueber die *im Lignit und in bituminösen Harzen eingeschlossenen Gase*. (Chem. N. **35**. 249.)

7. Analytische Chemie.

Frankland, Ueber Verbesserungen an *Apparaten zur Gasanalyse.* (Chem. N. **35.** 249.)

R. Hercher, Prüfung der zur *Auffindung von salpetriger Säure und organischen Bestandtheilen im Trinkwasser* gebräuchlichen Methoden. Auszug aus einer Preisarbeit für Apothekergehülfen. (Arch. Pharm. [3] **10.** 436.)

Koschelt, *Bestimmung des Phosphors in Eisen und Eisenerzen.* Das möglichst fein zerriebene Material wird nach und nach in möglichst wenig conc. kochende Salpetersäure gethan, die Lösung in eine auf dem Wasserbade erhitzte Molybdänsäurelösung (molybdänsaures Kali) oder in eine auf einem Wasserbade stehende Schale filtrirt, in welche man die ebenfalls auf dem Wasserbade erwärmte Molybdänsäurelösung giebt. Man nimmt ungefähr so viel Eisen, dass der entstehende gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Kali 0,5—0,75 Grm. wiegt, also bei 1 p. c. Phosphorgehalt etwa 1 Grm. Eisen. Man lässt die Eisenlösung nicht über 50 C.-C. betragen und wäscht den Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser. Bei annähernd bekanntem Phosphorgehalte des Eisens lässt sich die Zahl der zu nehmenden Anzahl C.-C. Molybdänlösung ungefähr bestimmen, bei unbekanntem Phosphorgehalte nimmt man 30 C.-C., welche $1^3/_4$ p. c. Phosphor aus 1 Grm. Eisen vollständig ausfällen. Zur Prüfung des Erfolges der Fällung giesst man etwas Flüssigkeit klar ab oder pipettirt etwas heraus und fügt noch etwas Molybdänlösung hinzu. Nach vollständiger Fällung wird kurze Zeit erwärmt, durch ein gewogenes Filter filtrirt, mit salpetersäurehaltigem Wasser (2—3) und Alkohol ausgewaschen, das Filter im Trockenschranke bei 120 bis 130° innerhalb etwa 20 Min. getrocknet und der schön gelbe Niederschlag gewogen. Derselbe enthält 1,73 p. c. Phosphor. Macht die Lösung der Probesubstanz keine besondere Schwierigkeit, so ist die Probe in 4—5 Stunden fertig zu stellen. Die Molybdänlösung wird auf die Weise bereitet, dass man 1 Thl. Molybdänsäure in 1 Thl. reinem Kalihydrat und 6 Thln. Wasser löst, nach dem Erkalten eine Lösung von $^1/_2$ Thl. Weinsteinsäure in 2 Thln. Wasser hinzufügt und dann noch $7^1/_2$ Thle. Salpetersäure. Das Ganze wird zum Kochen erhitzt und heiss filtrirt. Das Filtrat, welches lange Zeit vollständig klar bleibt, enthält in 1 C.-C. etwa 1,07 Grm. Molybdänsäure. Diese Methode unterscheidet sich von bekannten dadurch, dass man statt des beim Trocknen wandelbare Verbindungen gebenden molybdänsauren Ammoniaks das Kalisalz anwendet und zur Verhütung einer Abscheidung von Molybdänsäure Weinsteinsäure zur Molybdänlösung setzt, wie es schon Lipowitz bei dem Ammoniaksalze gethan hat. Erst bei grösserem Phosphorgehalte macht sich ein schädlicher Einfluss der Weinsteinsäure merklich. Rammelsberg hat das Verfahren geprüft und dasselbe als dem Zweck entsprechende wissenschaftlich genaue Resultat ergebend bezeichnet. Derselbe fand den Phosphorgehalt des getrockneten phosphormolybdänsauren Kali's zu 1,847 p. c. (Ztschr. d. V. z. Bef. d. Gewerbfl. 1877. 267; B.- und Hüttenm.-Ztg. **36.** 175.)

Cairns, *Bestimmung des Phosphors in Eisen und Eisenerzen.* Vf. fand, dass bei der Molybdänmethode, welcher zum Vorwurf gemacht wurde, sie ergebe den Phosphorgehalt zu gering, 0,002 bis 0,005 p. c. Phosphor in der rückständigen Flüssigkeit von der Fällung bleiben, so dass der Verlust nicht grösser ist als der Fehler, welcher für die Differenz im Gewichte der Filterasche erlaubt ist. Das angewendete Analysirverfahren war folgendes: Auflösen von 5 Grm. Roheisen in einem erhitzten Gemische von 60 C.-C. conc. Salzsäure, 10 Grm. chlorsaurem Kali und 200 C.-C. Wasser, Eindampfen der Lösung zur Trockne, Erhitzen auf 110° C. zum Austreiben der freien Salzsäure und Unlöslichmachen der Kiesels., Aufnehmen der trocknen Masse mit Salzsäure und Wasser, Fällen von phosphorsaurem Eisenoxyd aus der Lösung durch Ammoniak, Auswaschen, Auflösen in 25 C.-C. conc. Salpetersäure, Eindampfen zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure, Auflösen zu 250 C.-C. Volum, Neutralisiren mit Ammoniak bis zum Eintritte einer Mahagonifarbe, Zusatz von Molybdänlösung im Ueberschusse, 1—2stünd. Sieden, Filtriren, Auswaschen mit verdünnter Molybdänlösung, Stehenlassen des noch theilweise neutralisirten Filtrates 5 bis 6 Stunden an einem warmen Orte, um zu sehen, ob noch ein Niederschlag kommt, event. Abfiltriren desselben, Auflösen des Niederschlages in Ammoniak, wobei ein geringer Eisenniederschlag zurückbleiben kann, Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure nach dem Auswaschen zum Eisenoxyd auf dem Filter, Zutropfenlassen der Eisenlösung in die ammoniakalische Flüssigkeit, dann noch Zusatz von so viel Salpetersäure, dass saure Reaction eintritt. Es scheidet sich dann eisenfreies phosphormolybdänsaures Ammoniak ab. Man stellt einige Stunden warm, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Molybdänlösung aus, löst ihn in Ammoniak, fügt Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, dann werden Ammoniak und Magnesiamixtur zur Fällung der Phosphorsäure angewendet. Der Eisengehalt des Molybdänniederschlages ist gleich gross, ob man die Fällung bei höherer oder niedrigerer Temperatur vorgenommen hat; bei einem grösseren Gehalte an Thonerde oder Eisenoxyd wird eine höhere Temperatur vorzuziehen sein. (Iron 1877. 490; B.- und Hüttenm.-Ztg. **36.** 176.)

E. Salkowski, Ueber die *quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn*. Vf. hat die von Fokker angegebene Methode der Harnsäurebestimmung geprüft. Es zeigte sich zunächst, dass die von Fokker zur Fällung des harnsauren Ammoniaks angegebene Zeit von 6—12 Stunden lange nicht ausreicht; filtrirt man nach dieser Zeit ab, so entsteht im Filtrat regelmässig noch ein Niederschlag von harnsaurem Ammoniak. Ferner ist es nothwendig, die kleine Menge Harnsäure zu berücksichtigen, welche beim Behandeln des harnsauren Ammoniaks mit Salzsäure Anfangs in Lösung geht und sich in einiger Zeit wieder ausscheidet. Eine Vereinfachung lässt sich dadurch herbeiführen, dass man nach dem Zusatze von kohlensaurem Natron nicht filtrirt. Die unter diesen Umständen gelöst bleibende Quantität Harnsäure beträgt, durch die Silberfällung bestimmt, etwa 0,03 für 200 C.-C. Harn. Auf Ausnahmen derart, wie sie bei der Anwendung der Salzsäure vorkommen, dass dadurch die Harnsäure mitunter nur sehr unvollständig gefällt wird, ist Vf. bis jetzt nicht gestossen. (Virch. Arch. **68**; Med. C.-Bl. **15**. 397.)

V. Griessmayer, *Nachweis des Fuchsins und seiner Verwandten im Weine*. Zusammenstellung bisher gebräuchlicher Methoden. (Ind.-Bl. **14**. 319.)

Edw. Johanson, *Bestimmung der Alkaloide in den Chinarinden*. (Arch. Pharm. [3] **10**. 418.)

8. Technische Chemie.

W. Siemens, *Kraft- und Wärmequellen für industrielle Zwecke*. (D. Ind.-Z. 1877. 192.)

A. Gautier, Ueber das *Oenotannin* oder das *Tannin des Weines*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 496.)

A. v. Lösecke, *Untersuchung von Ersatzmitteln für Milch, von Kraftmehl, Brod* etc. Vf. hat folgende Präparate dieser Art auf ihren Gehalt an Wasser, Protein, Asche, Fett u. Kohlenhydraten untersucht: Kindermehl, Arrow-Root-Kinderzwieback, Kraftgries, Kleberbiscuit, Liebig's Kindernahrung, Malzextract, Leguminose, Kraft und Stoff, Kraftsuppenmehl, Erbsenpurée, Pumpernickel, Kommissbrod, Gemischtes Brod, Milchbrod u. Semmel. (Arch. Pharm. [3] **10**. 415.)

M. Schoenflies, Die *Herstellung der schwedischen Zündhölzer*. (D. Ind.-Ztg. 1877. 234.)

Ueber die Dampfdichten,

von

H. Sainte-Claire Deville.

Auf S. 394 hat Vf. ausgesprochen, dass die Volumen Sauerstoff, Chlor, Chlorwasserstoff und Chlorammonium, welche 39 Grm. Kalium gegenüber äquivalent sind, untereinander in dem Verhältnisse 1:2:4:8 stehen. Im Allgemeinen ergiebt sich, dass die Elemente 1 oder 2 Volumen, die binären Verbindungen 2 oder 4 Vol. Dampf entsprechen, und dass 8 Vol. Dampf bei zusammengesetzteren Substanzen, besonders bei Salzen mit flüchtigen Basen oder Säuren, vorkommen.

Vf. hat es nie verstehen können, warum man die Verbindungen, welche 8 Vol. entsprechen, aus der Zahl derjenigen Körper gestrichen hat, die im Dampfzustande existenzfähig sind. Er will in Folgendem abermals die Argumente, welche hiergegen sprechen, prüfen und sich dabei auf die Thatsachen stützen, welche er in Verbindung mit Troost vor längerer Zeit schon gegen Wanklyn und Robinson (1863. 536 fg.) geltend gemacht hat.

Wenn man nach Gay-Lussac das Volum V bestimmt, welches die Gewichtseinheit einer Substanz in Dampfform bei der Temperatur t einnimmt, so berechnet sich das Gewicht eines Liters und folglich die Dichte des Dampfes mittels der Formel:

$$D = \frac{1 + \alpha t}{V}.$$

Für gewisse Dämpfe ist der Werth von D immer derselbe, wie auch die Temperatur sein mag, und dem entsprechend ist $V:(1 + \alpha t)$ constant. Dämpfe dieser Art dehnen sich wie die thermometrische Substanz, d. h. wie die Luft aus. Es kommt

indess häufig vor, dass die so berechnete Dichte mit der Temperatur veränderlich ist. Der Ausdehnungscoëfficient ist dann nicht der der Luft, sondern eine Function der Temperatur. Diese wichtige Modification einer physikalischen Eigenschaft der Substanz verdient eine eingehende Prüfung; sie zeigt, dass in dem Dampfe eine innere Arbeit vor sich geht, welche bedeutend sein kann, und deren Natur u. Analogie zu erforschen von Wichtigkeit ist.*

Die Wärmemengen, welche nöthig sind, um bei Gasen mit variablen Ausdehnungscoëfficienten ein und dieselbe Arbeit zu erhalten, sind nicht für alle diese Körper gleich, während sie für die incoerciblen Gase immer dieselben sind. Ein Theil dieser Wärme leistet eine innere Arbeit, welche die physikalischen oder chemischen Eigenschaften dieser Körper modificirt, und hieraus folgt eine Zustandsänderung**, die entweder in einer Aenderung der Krystallgestalt, in einer isomeren Modification oder in einer Zersetzung zusammengesetzter Substanzen besteht.***

Diese Erscheinungen sollen in Folgendem analysirt werden und dabei das, was innerhalb der Dämpfe vorgeht, mit dem verglichen werden, was man auf leichtere Weise bei festen oder flüssigen Körpern, sowie bei incoerciblen Gasen beobachten kann.

1. Nach den Untersuchungen von Cahours über die Dampfdichte der Essigsäure variirt dieselbe in der Weise, dass zwischen 125 und 230° das Aequivalentvolum dieses Körpers von 3 auf 4 steigt. Oberhalb der letzteren Temperatur erleidet die Dichte keine weitere Aenderung und deshalb besitzt der Essigsäuredampf über 230° den Ausdehnungscoëfficienten der Luft. Aber zwischen 125 und 230° nimmt

---

*In diesem Falle kann die Bewegung eines materiellen Punktes innerhalb des Dampfes ziemlich genau durch eine Gleichung zweiten Grades ausgedrückt werden, welche schon Fizeau gebraucht hat und welcher der Vf. die Form

$$V = V_0 + bt + \frac{1}{2}\gamma t^2$$

giebt. Der erste Differentialquotient

$$\frac{dV}{dt} = b + \gamma t$$

ist der Ausdehnungscoëfficient, welcher sich proportional mit der Temperatur ändert. Er repräsentirt die Geschwindigkeit, mit welcher sich der materielle Punkt bewegt, wenn die Temperatur sich ändert. Der zweite Diffenterialquotient

$$\frac{d^2V}{dt^2} = \gamma$$

ist die dieser Bewegung entsprechende Beschleunigung; und wenn man γ mit der Masse m des materiellen Punktes multiplicirt, so erhält man die Kraft, durch welche der Punkt getrieben wird, sich von dem Ausgangspunkte, von welchem an man die Ausdehnung rechnet, zu entfernen oder sich demselben zu nähern. Endlich entspricht das Product $m\gamma h$ (wo h der der Temperatur t_1 entsprechende Ausdehnungscoëfficient ist) der Arbeit der Ausdehnung, und $m\gamma h = m\gamma\,(V_1 - V_0)$ giebt die der Ausdehnung entsprechende Wärme. Endlich hat man nach der Formel für die lebendige Kraft die Relation:

$$m\gamma\,(V_1 - V_0) = {}^1/_2\, m\left[\left(\frac{dV}{dt_1}\right)^2 - \left(\frac{dV}{dt_0}\right)^2\right].$$

Von diesen Formeln hofft Vf. später bei Auseinandersetzung über einige Principien der Thermochemie Gebrauch machen zu können.

** Die Zustandsänderungen sind durch eine Aenderung der physikalischen Eigenschaften der Materie charakterisirt: Der Dimorphismus namentlich durch Aenderungen der Dichte und der Krystallform und die Isomerie durch Aenderung der Löslichkeitsverhältnisse oder Auftreten neuer chemischer Eigenschaften. Was die Zustandsänderung betrifft, die mit einer Zersetzung der Substanz verbunden ist, so giebt sie sich in der Regel durch chemische, mitunter aber auch nur durch physikalische Erscheinungen zu erkennen, wie sich weiter unten zeigen wird.

*** In Bezug auf die Isomerie verweist Vf. auf die Arbeit, welche Berthelot in seinen „Leçons de la Société chimique," Paris. Hachette 1866, veröffentlicht hat.

dieser Coëfficient von $\frac{4}{3 \times 273}$ bis $\frac{1}{273}$ ab. Nun aber erleiden hierbei die chemischen Eigenschaften der Essigsäure ebenso wenig eine Veränderung wie die des frisch geschmolzenen prismatischen Schwefels, welcher continuirlich seine Krystallform und seine Dichte ändert, bis er schliesslich vollständig in oktaëdrischen Schwefel übergegangen ist. Es erscheint hiernach natürlich, die Zustandsänderung der Essigsäure mit der des Schwefels zu vergleichen und beide als einen wahren Dimorphismus zu betrachten. In beiden Fällen manifestirt sich die innere Arbeit durch dieselben Erscheinungen.

2. Wenn man die Dichte des Ozons zwischen —100°* und +200°** bestimmt, so ergiebt sich, dass sich dasselbe innerhalb dieser Grenzen continuirlich zersetzt u. in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht. Man schliesst hieraus, dass ein gegebenes Gewicht reines Ozon bei 200° ein Volum hat, welches $^3/_2$ von dem des gleichen Gewichtes Sauerstoff ist. Der Ausdehnungscoëfficient nimmt also von $\frac{3}{2 \times 273}$ bis $\frac{1}{273}$ ab und bleibt über 200° constant.

Die innere Arbeit entspricht in diesem Falle einer Zustandsänderung, welche man mit der Isomerie des gewöhnlichen und des rothen Phosphors vergleichen muss. Die Versuche von Berthelot gestatten die Wärmemenge zu berechnen, welche der bei der Umwandlung des Ozons in Sauerstoff geleisteten Arbeit äquivalent ist. — Das Gleiche ist der Fall für die Dämpfe des Schwefels und Selens, indem auch hier der Ausdehnungscoëfficient zwischen 500 und 800° von $\frac{3}{273}$ bis $\frac{1}{273}$ abnimmt und über 800° letzteren Werth constant beibehält.

3. Die Dichte des Wasserdampfes endlich ist zwischen 100° und 1040°, wie die älteren Untersuchungen von Gay-Lussac im Vergleiche mit den neueren von Troost und dem Vf. gezeigt haben, constant gleich 0,625 und entspricht 2 Vol. Aber wenn man diese Dichte bei 2500° (2800° nach Bunsen) bestimmen könnte), so würde man finden, dass das Volum etwa gleich $^5/_4$ ist und dass demnach der Ausdehnungscoëfficient des Wasserdampfes zwischen 100 und 2500° von $\frac{1}{273}$ bis $\frac{5}{4 \times 273}$ zunimmt. Denn des Vf's. Versuche über die Dissociation des Wassers im Einklange mit den später von Bunsen veröffentlichten zeigen, dass bei Temperaturen von 2500° oder nach Bunsen von 2800° ungefähr die Hälfte des Dampfes in seine Elemente zersetzt ist.

Hier entspricht die innere Arbeit, welche sich durch eine Erhöhung des Ausdehnungscoëfficienten kundgiebt, einer chemischen Zersetzung, also einer Zustandsänderung anderer Art als beim Dimorphismus und der Isomerie, weshalb eine grosse Menge Wärme absorbirt wird.

Man hat demnach drei Kategorien von Körpern mit veränderlicher Dampfdichte, für welche sich folgende Typen aufstellen lassen:

1. Die Essigsäure existirt unter zwei bestimmten Formen, von denen die eine, welche zwei Volumen repräsentirt, allmälig in die andere, die vier Volumen entspricht, übergeht, und zwar vom Siedepunkte dieser Substanz bis etwa 230°. Oberhalb der letzteren Temperatur vermag auch die Essigsäure nur in dem zweiten dimorphen Zustande zu existiren.

2. Die Variation des Ausdehnungscoëfficienten, wie sie bei der Umwandlung

---

*Bei dieser Temperatur kann man annehmen, dass das Ozon im reinen Zustande existirt.

**Bei dieser Temperatur ist das Ozon vollständig in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt.

von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff Statt hat, ist für die isomere Zustandsänderung so charakteristisch, dass es nicht nöthig erscheint, darauf näher einzugehen*.

3. Der dritte Typus der Zustandsänderung ist durch die Erscheinung charakterisirt, welche man entweder Dissociation oder Zersetzung nennt, je nachdem sie partiell oder vollständig ist. Man hat zur letzteren Kategorie diejenigen zusammengesetzten Körper gerechnet, welche 8 Vol. Dampf entsprechen, z. B. das Chlor-, Brom- und Jodammonium, die Salze der zusammengesetzten Ammoniake und der organischen Basen, welche dem Anilin analog sind etc. Indem man von vornherein annahm, dass die Existenz von 8 Vol. Dampf unmöglich sei, erachtete man Körper dieser Art im Dampfzustande für dissociirt, müsste sie aber wohl richtiger als vollständig zersetzt betrachten; denn wenn man annimmt, dass die Substanz nur dissociirt, also unvollkommen zersetzt ist, so müsste der nicht zersetzte Antheil dieselbe Dichte haben wie der zersetzte. Man muss demnach die Hypothese aufstellen, dass der Salmiak, sowie die übrigen in Frage kommenden Körper im Dampfzustande völlig zersetzt sind, eine Hypothese, welche sich bei strenger Prüfung als unzureichend erweist. Man muss ferner und zwar ohne genügenden Grund annehmen, dass die zersetzte Substanz ein doppelt so grosses Volum hat als die nicht zersetzte, was keineswegs evident ist. Dies würde in vielen Fällen, insbesondere für die Salzsäure, unrichtig sein. Dieses Gas besitzt bei der Temperatur der durch Chlor gespeisten Knallgasflamme (1400—1500°) eine beträchtliche Dissociationsspannung. Bei einer höheren Temperatur zersetzt es sich vollständig. Dennoch entspricht die Dichte bei allen diesen Temperaturen immer 4 Volumen, mag das Chlor mit dem Wasserstoffe verbunden sein oder nicht. Dasselbe Raisonnement lässt sich auf alle oben genannten Körper, welche 8 Vol. entsprechen und wie die Salzsäure ohne Condensation ihrer Elemente entstehen, in Anwendung bringen. Es genügt daher nicht anzunehmen, sondern man muss es beweisen, dass in irgend einem Momente ihrer Existenz diese Körper 4 Vol. entsprochen haben; ohne dieses würde man sich einer petitio principii schuldig machen.

Welche Hypothese will man aber nun den folgenden Thatsachen gegenüberstellen, welche Vf. in Gemeinschaft mit Troost citirt hat?

1. Das Cyanammonium bildet sich bei einer Temperatur über 1000° durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohle; es bildet sich bei einer Temperatur, bei welcher die Cyanwasserstoffsäure und selbst das Ammoniak zum grössten Theile zersetzt sein würden, wenn sie isolirt wären. Wie kann man ohne Aufstellung einer neuen Hypothese annehmen, dass eine Verbindung bei 57° zerstört werde, d. h. bei derjenigen Temperatur, bei welcher die Dampfdichte 8 Vol. entspricht?

2. Das neutrale Ammoniumsulphhydrat existirt bei 100°; denn bei dieser Temperatur entspricht es 4 Volumen mit einer Condensation gleich $^2/_3$ (4 Vol. Ammoniak und 2 Vol Schwefelwasserstoff geben 4 Vol. neutrales Sulphhydrat). Bei derselben Temperatur entspricht das Ammoniumdisulphid (4 Vol. Ammoniak und 4 Volumen Schwefelwasserstoff ohne Condensation) 8 Volumen. Wenn es, wie man annimmt, zersetzt wäre, so würde es sich in 2 Vol. Schwefelwasserstoff und 4 Vol. neutrales Sulphhydrat spalten, also 6 Volumen und nicht, wie der Versuch zeigt, 8 Volumen bilden. Da nun das Disulphid durch einfache Berührung von Schwefelwasserstoff und neutralem Sulphhydrat entsteht, so ist nicht zu ersehen, warum man seine Existenz bei 100° in Abrede stellen will. Wenn diese beiden Körper in Wahrheit 8 Vol. Dampf entsprechen, so ist die Frage erledigt u. jede weitere Hypothese wird unnütz.

---

*Der durch Troost und Hautefeuille in die Wissenschaft eingeführte neue Begriff der Transformationsspannung dürfte sich in Bezug auf das Ozon zur Messung der Umwandlung nützlich erweisen und die Temperatur zu bestimmen gestatten, bei welcher das Ozon im reinen Zustande existiren kann.

Es bliebe noch übrig, von den Dampfdichten der dissociirbaren Körper wie Chlorammonium zu sprechen, doch wird Vf. dies zum Gegenstande einer späteren Arbeit machen. (C. r. 84. 1256.)

Kleine Mittheilungen.

Die Gewinnung der Platinmetalle in der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M.; von Lud. Opificius. Das bei der Feingolddarstellung in der genannten Scheideanstalt entstehende Eisenchlorid enthält, neben fein zertheiltem Gold, Platin, Palladium, Chlorsilber, wohl auch Iridium, Rhodium und Ruthenium gelöst. Ausser beträchtlichen Mengen von Kupfer sind ferner in der Lösung enthalten: Antimon, Blei, Wismuth, Arsen, Zinn, Selen, vielleicht auch etwas Tellur. Letzteres wurde bis jetzt noch nicht nachgewiesen, sein Vorkommen ist aber sehr wahrscheinlich. Bei der Reduction dieser Eisenchloridlösung durch reines metallisches Eisen (sogen. Knopfeisen) werden nun alle diese Elemente ausgeschieden und in einem Schlamme angesammelt, welcher neben denselben noch beträchtlich Kohlenstoff und Silicium, aus dem Eisen herrührend, enthält. Zusammengetragen werden diese verschiedenen Körper durch das Verarbeiten des verschiedenartigsten Scheidegutes, vom höchsten bis zum niedrigsten Gold- und Silberfeingehalt, bestehend aus alten Gold- und Silbermünzen, Blicksilber, Abfällen der Gold- und Silberindustrie, Barren von Gekrätzhütten, hochhaltigen Goldbarren von anderen Scheideanstalten etc. Ein Theil derselben mag endlich auch aus der bei der Verarbeitung verwendeten Schwefel- und Salzsäure herstammen. Der erwähnte Schlamm wird nun etwa alle Vierteljahr einmal aus den Reductionsgefässen herausgenommen und ist dann stets zu einer grösseren Menge angewachsen, was bei der grossen Masse von Feingold, welches die Scheideanstalt darstellt, monatlich etwa 200 Kilogrm., leicht erklärlich ist. Nach dem Herausnehmen und Entfernen der grösseren Eisentheile durch ein Metallsieb wird der Gesammtrückstand eine Zeit lang mit der Eisenchloridlösung digerirt zur Entfernung der kleineren, noch vorhandenen Eisentheile. Auch ein grosser Theil des vorhandenen Kupfers wird zugleich ausgezogen. Hat das Eisenchlorid bei dem Auflösen des Kupfers zugleich auch etwas Palladium aufgelöst, was vermieden werden kann, wenn man die Digestion nicht zu weit treibt, so wird dasselbe bei der Reduction durch metallisches Eisen wieder ausgefällt und kommt dann von Neuem in die Scheidung. Hat man nun auf die beschriebene Weise sämmtliches Eisen und einen grossen Theil des Kupfers entfernt, so wird der Schlamm noch mehrere Male mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet und mit kohlensaurem Natron und Kohle zusammengeschmolzen. Die Schlacke enthält nun neben kieselsaurem und kohlensaurem Natron wesentlich Selennatrium, wahrscheinlich aber auch Tellurnatrium. In Wasser gelöst ergiebt sie eine rothbraune Lösung, welche beim Stehen an der Luft Krusten von metallischem Selen absetzt. Gegenwärtig werden aber diese Schlacken noch in der genannten Scheideanstalt aufbewahrt und bieten für die Zukunft ein interessantes Material für wissenschaftliche Arbeiten, sowie Gelegenheit zur Gewinnung grösserer Quantitäten von Selen. Die Metallkönige werden aufs Neue geschmolzen und granaillirt, die Granaillen sodann mit Königswasser, das deutlich überschüssig Salzsäure enthält, in Glaskolben behandelt. Hierbei wird nun so verfahren, dass man nicht so viel Säuregemisch aufgiebt, als nöthig wäre, den Körnerinhalt eines Glaskolbens auf einmal aufzulösen, und zwar aus dem Grunde, weil sonst zu den Auflösungen der Edelmetalle auch die ganze Kupferchloridlösung käme. Das Kupfer aber erschwert, wenn in grösseren Mengen vorhanden, die glatte Ausfällung von Platin und Palladium nach bekannten Methoden sehr beträchtlich. Es wird deshalb mit dem aufgegebenen Säuregemisch so lange gekocht, bis die anfänglich mit aufgelösten anderen Metalle sich an dem in den Körnern noch vorhandenen metallischen Kupfer ausgeschieden haben, event. durch dasselbe ausgefällt wurden. In Lösung befindet sich nun etwas Kupferchlorid und sehr viel Kupferchlorür; um letzteres gelöst zu erhalten, wird eben die überschüssige Salzsäure zugegeben. Von dem Vorhandensein des Kupferchlorürs kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Lösung in Wasser giesst, wobei das Kupferchlorür, als in Wasser unlöslich, ausfällt. Auf diese Weise kann man, wenn man nöthigenfalls das Auskochen mit dem Säuregemisch mehrere Male wiederholt, alles Kupfer entfernen. Sollte sich bei dem letzten Aufgusse anderes Metall, und dann zuerst Palladium, auflösen und in Lösung erhalten, weil nicht mehr Kupfer zu seiner Ausfällung vorhanden war, so braucht man nur etwas reines Cementkupfer, besser aber noch einige Kupferdrähte in die kochende Lösung zu geben, um wieder auszufällen. Die Kupferdrähte haben den Vorzug, dass man sie, wenn alles andere Metall wieder ausgefällt ist, sehr leicht und bequem entfernen kann. Die Annahme, dass sich auf dieselbe Weise die Trennung der Metalle noch weiter durchführen liesse, liegt nahe Wenn man den vom Kupfer befreiten Metallschlamm mit Königswasser kocht, so löst sich zuerst Palladium, dann Platin u. zuletzt erst das Gold. Etwa gelöstes Gold fällt sich am Palladium und Platin wieder aus. Gegenwärtig wird indess mit der gemischten Auflösung fortgefahren und alle Metalle werden gemeinschaftlich in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit sehr viel Wasser verdünnt, zur Ausscheidung des grössten Theiles des Antimons als Antimonoxychlorid, sogen. Allgarothpulver. Die Anwendung dieses letz-

teren Verfahrens trägt wesentlich dazu bei, einen möglichst reinen Platinschwamm zu erzielen. Hat sich nun die verdünnte Lösung genügend abgesetzt, so wird wieder eingedampft bis zur früheren Consistenz. Hierauf wird zur Entfernung des Goldes geschritten. Dasselbe geschah früher durch Ausfällen mittels Eisenchlorür. Die Ausfällung des Goldes ist selbstverständlich auf diese Weise eine vollständige; aber die Platinlösung wird dadurch auf einmal wieder durch eine grössere Menge Eisenchlorid und überschüssiges Eisenchlorür verdünnt und das Ausfällen des Platins und Palladiums dadurch erschwert. Seit neuerer Zeit wurde nun auch diesem Uebelstande abgeholfen und die ganze Arbeit dieses Theiles der Scheidung dadurch einfacher und angenehmer gemacht. Diese zum ersten Mal in Anwendung gebrachte, wesentliche Verbesserung besteht darin, dass das Gold durch eine höchst einfach construirte, aber constante galvanische Batterie metallisch ausgefällt wird. Die zurückbleibende Lösung ist zur sofortigen Ausfällung des Platins mittels Salmiaklösung geeignet und liefert einen sehr schön gelben und reinen Platinsalmiak. (Ein so erhaltener Platinschwamm enthielt nach der Analyse in 1 Kilogramm nur 5 Gramm fremde Metalle.) Die Mutterlauge des Platinsalmiaks nebst dem Salmiakwaschwasser desselben wird hierauf, weil überschüssiges Salmiak enthaltend, zur Ausfällung von weiteren Partien Platinlösung verwendet und damit zu gleicher Zeit das Palladium in einer ziemlich kleinen Menge Flüssigkeit angesammelt. Aus dieser kann es nun entweder dadurch gewonnen werden, dass man dieselbe etwas eindampft, das darin noch gelöste Platinchlorid-Chlorammonium auskrystallisiren lässt und das Palladium hierauf mit Ammoniak und Salzsäure als gelben Palladiumsalmiak ausfällt; oder man reducirt die ganze Lösung mit Eisen (theurer, aber reinlicher mit Zink), löst wieder auf, fällt mit Salmiak zuerst das noch vorhandene Platin und aus dieser Mutterlauge dann das Palladium. Vf. giebt der erstgenannten Methode den Vorzug, weil sie zugleich gestattet, den etwa vorhandenen Iridiumsalmiak mit auskrystallisiren zu lassen und das Iridium dann leichter zu gewinnen. Bis jetzt wurde zwar wegen der geringen Mengen desselben aus den gewöhnlichen Platinscheidungen solches noch nicht gewonnen, aber das dasselbe enthaltende Material angesammelt, um demnächst zur weiteren Verarbeitung zu gelangen. Zum Schluss bemerkt Vf. noch, dass weitere Arbeiten mit bezeichnetem Platinscheidegut, über die er später zu berichten gedenkt, gezeigt haben, wie vortheilhaft es ist, das Gold nicht mehr durch Eisenchlorür auszufällen. Er hat nachgewiesen, dass Platinchlorid durch Zugabe von Eisenchlorür zu Platinchlorür reducirt wird; letzteres wird aber bekanntlich durch Zugabe von Chlorammonium nicht gefällt. Giebt man also zur Ausfällung des Goldes Eisenchlorür in eine Platinlösung, so wird immer ein Theil des Platins als Platinchlorür in der entgoldeten Lösung bei der Ausfällung des Platins durch Salmiak in Lösung bleiben und die Reingewinnung des Palladiums wenigstens erschweren; das wird um so mehr der Fall sein, als man ja immer zur vollständigen Ausfällung des Goldes einen Ueberschuss des Fällungsmittels in Anwendung bringt. (Pol. Journ. **224.** 414.)

Saures knallsaures Eisen: von Edm. Dary. Wird knallsaures Quecksilber mit Ferrocyankalium oder auch Ferridcyankalium in wässeriger Lösung gelinde erwärmt, so nimmt das Ganze zuerst eine schwach röthlich gelbe Färbung an, welche aber rasch in Portwein- oder dunkelpurpurrothe Farbe übergeht, ohne dass eine Gasentwickelung und wesentliche Trübung Statt findet. Die Farbe verschwindet bei stärkerem Erhitzen nach und nach wieder, die Flüssigkeit wird hellgelb und unter Ammoniakentwickelung scheidet sich eine rothbraune Masse, Fe_2O_3, ab. Aus dem Filtrat krystallisirt Cyanquecksilberkalium. Die leichte Zersetzbarkeit dieser purpurrothen Verbindung machte es dem Vf. nicht möglich, seine Zusammensetzung direct kennen zu lernen. Vergleichende Versuche mit dem knallsauren Eisen ergaben, dass das saure knallsaure Eisen dieselbe Farbe und dieselben Eigenschaften wie diese rothe Verbindung habe. Es bildet sich, wenn knallsaures Eisen mit verdünnten Säuren behandelt wird.

$$2FeC_2N_2O_2 + H_2SO_4 = FeH_2(C_2N_2O_2)_2 + FeSO_4.$$

Diese Verbindung ist beständiger und weniger zersetzbar als das neutrale Salz. Mit Alkalien behandelt, z. B. Kali, bildet sich knallsaures Eisenkalium, welches ein farbloses Salz ist:

$$FeH_2(C_2N_2O_2)_2 + 2KHO = FeK_2(C_2N_2O_2)_2 + 2H_2O.$$

Die Lösung derselben giebt mit verdünnten Säuren saures knallsaures Eisen wieder, wie aus folgender Gleichung zu ersehen ist:

$$FeK_2(C_2N_2O_2)_2 + H_2SO_4 = FeH_2(C_2N_2O_2)_2 + K_2SO_4.$$

Die neutrale Doppelverbindung stellt man am besten dar, um saures knallsaures Eisen zu gewinnen. Wird dieselbe erwärmt, so entsteht dieselbe rothe Färbung wie durch Säuren, aber der Process ist noch unklar. Wirken nun knallsaures Quecksilber und Ferrocyankalium auf einander ein, so bildet sich nach dem Vf. zuerst dieses knallsaure Eisenkalium, welches dann erwärmt oder mit Säuren behandelt in saures knallsaures Eisen übergeht.

$$2HgC_2N_2O_2 + K_4FeCy_6 = FeK_2(C_2N_2O_2)_2 + 2HgCy_2 + 2KCy.$$

Diese Verbindung scheint in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur dem Lichte und der Luft ausgesetzt, beständig zu sein; wird sie aber zur Trockne verdunstet, so geht die dunkelrothe Farbe in rothbraune über, indem in diesem trocknen Zustande die Zersetzung eintritt. Aus diesem Grunde ist diese Verbindung nicht explodirend, sie wird zersetzt, ehe die nöthige Wärme zum Explodiren aufgenommen wird. Durch starke Säuren wird sie sofort zersetzt und HCy und (5 Cfy + 4 Fe) gebildet. Diese Zersetzung tritt durch verdünnte Säuren ebenfalls, aber sehr lang-

sam ein. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin ist sie unlöslich, dagegen in Spiritus löslich. Aetzende Alkalien entfärben und zersetzen die wässerigen Lösungen. Wurde statt knallsauren Quecksilbers knallsaures Silber genommen, so erhielt Vf. ähnliche rothe Verbindungen. (The Amer. Chemist. 1876, 308; Arch. Pharm. [3] 10. 356.)

Neue Bereitungsweise von Soda und Pottasche direct aus den Chlormetallen; von Ed. Bohlig. Das in den unten beschriebenen Processen die Vermittlungsrolle übernehmende Salz ist die oxalsaure Magnesia, deren Bildungs- und Zersetzungsweise, sowie Löslichkeitsverhältnisse in den verschiedenen Stadien überraschend günstige sind, um eine höchst einfache und billige Methode der Darstellung von Soda, Pottasche und auch Oxalsäure darauf zu begründen.

I. Oxalsaure Magnesia, wie man solche unter II gewinnt, wird nach dem Abtropfen mit den nöthigen Mengen Kochsalz oder concentrirter Soole in einem grossen Holzkübel kalt mit äquivalenter Menge Salzsäure durchmischt und einige Stunden stehen gelassen. Die Umsetzung ist fast momentan und überraschend: alle Magnesia ist in Form von syrupförmigem Chlormagnesium in Lösung, während sämmtliches Natron und Oxalsäure als krystallinisch saures Oxalat auf dem Boden liegt. Da die oxalsaure Magnesia stets in demselben Zustande erhalten wird, so lässt sich nach einmaliger Untersuchung das Gewicht derselben gegenüber dem Kochsalze und der Salzsäure feststellen. Die Salzsäure braucht nicht gewogen zu werden: man giebt von derselben soviel hinzu, bis das ursprüngliche milchige Aussehen vollkommen verschwunden ist. Der Process ist folgender:

$$MgC_2O_4 + HCl + NaCl = NaHC_2O_4 + MgCl_2.$$

Das krystallinische Pulver von saurem oxalsauren Natron wird auf grossen Planfiltern so lange mit Wasser übergossen, bis die saure Chlormagnesiumlösung daraus verdrängt ist, und kommt noch feucht zur Verwendung wie in II beschrieben werden wird. Die saure Chlormagnesialösung wird einige Male hintereinander bei Process I wieder mit aufgegossen, woselbst die überschüssige Salzsäure wieder zu Gute kommt und natürlich in dem Maasse weniger frische Salzsäure zugesetzt zu werden braucht; erst nachdem sich das Chlormagnesium zu stark angehäuft hat, kommt dieselbe, wie sub III ersichtlich, zur weiteren Verarbeitung, d. h. zur Spaltung in nutzbare Salzsäure und Magnesia.

II. Um nun die Soda zu gewinnen, bringt man das saure oxalsaure Natron, wie wir solches unter I erhalten haben, in einem luftdicht zu verschliessenden Fasse mit der nöthigen Menge kohlensaurer Magnesia und Wasser zusammen. Nachdem die sich entwickelnde Kohlensäure die gewöhnliche Luft ziemlich verdrängt hat, verschliesst man und setzt das Rührwerk in Bewegung. Das angebrachte Manometer zeigt den Druck, welcher etwa bis 2 Atmosphären steigt, aber bei fortgesetztem Rühren zurückgeht und schon nach kurzer Zeit den Nullpunkt wieder erreicht. Die Operation ist vollendet: Man hat jetzt eine concentrirte Lösung von doppeltkohlensaurem Natron und einen Niederschlag von oxalsaurer Magnesia, deren dichte grobkrystallinische Beschaffenheit der Trennung von der Lauge und dem vollkommenen Aussüssen durch Deplaciren keinerlei Hinderniss entgegengesetzt. Die Lösung des doppelkohlensauren Natrons wird mit Magnesia, die man später bei der Destillation des Chlormagnesiums erhält, kurze Zeit gekocht und so einfach kohlensaures Natron und wieder zu verwendende kohlensaure Magnesia erhalten, welche in dichtem Zustande erscheint und leicht abgewaschen werden kann. Dieser Process ist bei einzuhaltenden Concentrationsverhältnissen und genügender Menge kohlensaurer Magnesia äusserst glatt und geht präcis nach folgender Gleichung vor sich:

$$NaHC_2O_4 + MgCO_3 = MgC_2O_4 + NaHCO_3$$

ferner

$$2(NaHCO_3) + MgO = Na_2CO_3 + MgCO_3 + H_2O.$$

Die kleine Menge Oxalsäure, welche etwa in Lösung verbleiben sollte, stört in keiner Weise, weil nach dem Eindampfen der Lauge von kohlensaurem Natron bis zu 40° B. diese nach dem Erkalten keine Spur von neutralem oxalsauren Natron zu lösen vermag. Aus diesem Grunde ist natürlich auch jede Spur Oxalsäure wiedergewonnen und jeder Verlust abgeschnitten. Die für den Kreislauf nöthige kohlensaure Magnesia wird als Rückstand der Destillation in ätzendem Zustande erhalten (III). Dieselbe ist äusserst dicht und leicht durch Waschen von etwa unzersetzt gebliebenem Chlormagnesium zu trennen. Die eine Hälfte dieser Aetzmagnesia erhält, wie wir gesehen haben, ihre Kohlensäure beim Kochen mit dem doppelkohlensauren Natron, während die andere Hälfte noch feucht auf Hürden in grossen Holzschränken vertheilt wird, durch welche die Feuergase eines Coaksfeuers streichen. Diese Manipulation lässt sich dahin abändern, dass man das saure oxalsaure Natron nicht mit kohlensaurer Magnesia, sondern direct mit der bei der Destillation enthaltenen Aetzmagnesia sättigt, sodann die übrige als kohlensaure Magnesia vorhandene Menge hinzufügt. Das Ganze kommt wieder in ein liegendes Fass mit Rührwelle. Die beiden oberen Hälften der Böden des Fasses sind mit grossen Oeffnungen versehen zum Hindurchziehenlassen von abgekühlter Feuerluft, welch letztere durch das Rührwerk hinreichende Berührung mit dem Gemisch hat und dieses sich schnell mit Kohlensäure sättigt. Der Hergang ist natürlich derselbe, nur dass hierbei jeder Druck vermieden werden kann und man die Aetzmagnesia nicht besonders vorher mit Kohlensäure zu sättigen braucht.

III. Die saure Chlormagnesiumlösung prüft man zunächst, nachdem eine grosse Partie derselben sich angehäuft hat, folgendermaassen: Man versetzt eine kleine Probe kochend mit oxalsaurer Magnesia so lange als dieselbe sich noch löst und lässt erkalten. Es darf sich keine krystallinische

Ausscheidung von saurem oxalsaurem Natron bemerklich machen; ist oder bleibt die Flüssigkeit ohne Ausscheidung, so ist dies ein Beweis, dass die Lauge kein überflüssiges Kochsalz enthält und zur Destillation geeignet ist. Man neutralisirt dieselbe durch Hineintragen von Destillationsrückständen (Aetzmagnesia) und verdampft in grossen eisernen Kesseln über freiem Feuer bis zur Teigform, bis wohin keine merkliche Menge Salzsäure weggeht. Der heisse Teig kommt nunmehr in den gewöhnlichen Sodaofen auf der aus feuerfesten Steinen gemauerten Herdsohle bei mässigem Feuer zum Destilliren. Die mit der Feuerluft abziehende Salzsäure wird auf gewöhnliche Weise condensirt. Die Masse braucht nicht zu glühen und ist in diesem Falle die rückständige Magnesia locker und zur Aufnahme von Kohlensäure disponirt. Zeigt sich bei der obigen Prüfung das Chlormagnesium kochsalzhaltig, so wird die ganze Menge mit oxalsaurer Magnesia kalt angerührt und erst nach dem Abscheiden des Natronoxalats die endliche Sättigung vorgenommen. Da oxalsaure Magnesia in einer concentrirten neutralen Chlormagnesiumlösung unlöslich ist, so ist auch hier jedem Verluste von Oxalsäure vorgebeugt und es dreht sich nur noch um den Ersatz der Menge, welche mechanisch zerzettelt wird. Dieser erfolgt in der auf S. 322 von dem Vf. angegebenen Weise. — Das hier für Soda beschriebene Verfahren ist in allen seinen Theilen auch für die Herstellung von Pottasche anwendbar. (Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl.; Ind.-Bl. **14.** 213.)

Ueber die Erkennung der Stärkemehlsorten in Nahrungsmitteln u. Droguen, von Muter. Vf. wendet hierzu das Mikroskop in bekannter Weise an und unterscheidet die verschiedenen Stärkearten durch die verschiedene Grösse ihrer Körnchen. Die in der Abhandlung mitgetheilten Tabellen über die Korngrösse enthalten die Maassangaben alle in Zehnteln des englischen Zolles und sind daher für den deutschen Chemiker in ihrer ursprünglichen Form nahezu unbrauchbar. Wir müssen uns dieserhalb mit dem Hinweise auf die Originalabhandlung begnügen. (The Analyst 1876. 172; Ztschr. anal. Chem. **16.** 253.)

Technische Notizen.

Darstellung von Monocalciumphosphat, von W. Whittbread. (Engl. Pat.) Irgend ein Kalkphosphat wird in kräftiger Salzsäure gelöst, der Lösung setzt man Kreide zu, bis die Entwickelung von Kohlensäure aufhört, lässt absetzen und zieht die klare Lösung ab. Beim Abkühlen scheiden sich die Krystalle des Monocalciumphosphates aus. Zum Gelingen des Verfahrens ist es durchaus nöthig, dass die Salzsäure, sowie die sich ergebende Lösung unverdünnt bleiben. (Ber. Chem. Ges. **10.** 417.)

Gewinnung des Eisens aus Kies-Röstrückständen, nach J. H. Johnson. (Engl. Pat.) Die in der Schwefelsäurefabrication sich ergebenden Kiesrückstände werden mit Theer, Torf und Kalkstein innig gemengt zu Klumpen von passender Grösse geformt u. in Hohöfen ausgeschmolzen. Das erhaltene Eisen soll von den Roheisen gewöhnlich begleitenden Unreinigkeiten nahezu gänzlich frei sein; der in den Rückständen etwa noch gebliebene Schwefel bindet sich an den Kalk, und der Torf trüge zur Bildung von sich verflüchtigendem Phosphorwasserstoffe bei. (Ber. Chem. Ges. **10.** 415.)

Schmelzen von Stahl durch Reibung. Reese in Pittsburg, Penn., durchschneidet gehärtete Stahlbarren mittels einer rotirenden Eisenscheibe von 42 Zoll Durchm. und $^3/_{16}$ Zoll Dicke, deren Peripherie in der Minute 25000 Fuss zurücklegt. Dem Stahlbarren giebt man eine geringe entgegengesetzte Rotationsbewegung. Es entwickelt sich bei der Arbeit ein continuirlicher Strahl von Funken und geschmolzenen, Stalagmiten ähnlichen Stahlstückchen. (Naturforsch. 1876, 435; B.- u. Hüttenm. Zeitg. **36.** 43.)

Gleichzeitige Darstellung von Kaliumdichromat, Brom und Jod, von C. Heinzerling. (Engl. Pat.) Chromerz und Kalk oder Magnesia (in irgend welcher Form) werden gepulvert, innig gemengt, befeuchtet und 6 bis 9 Stunden der Oydationsflamme eines Flammenofens ausgesetzt. Die calcinirte Masse wird nach dem Abkühlen pulverisirt, mit dem drei- bis sechsfachen Gewichte des Chromerzes von Kalk versetzt und etwa 1 Stunde auf dunkle Rothgluth erhitzt. Das Product der zweiten Calcination wird mit Wasser ausgelaugt, und aus der Lösung werden durch theilweises Eindampfen und subsequentes Auskrystallisiren Sulphate und Chloride, nachher durch Zusatz von Schwefelsäure das Dichromat ausgeschieden, das gleichfalls herauskrystallisirt. Man muss aber nur so viel Schwefelsäure zusetzen, als erforderlich, um das Chromat in Dichromat überzuführen; dies wird durch die quantitative Bestimmung der Chromsäure in einer Probe der Lauge ermittelt. Die Mutterlösung wird nun in einer der üblichen Weisen auf Jod und Brom verarbeitet. (Ber. Chem. Ges. **10.** 722.)

Conserviren von Eisen; nach Barff. Man erzeugt auf dem Eisen eine feste unzerstörbare schützende Schicht von schwarzem Eisenoxydoxydul, indem man das Eisen rothglühend überhitztem Wasserdampfe von sehr hoher Temperatur aussetzt. Die Oxydschicht haftet untrennbar fest und ist so hart, dass sie dem Smirgelpapiere und der Feile widersteht. Die Dicke des Ueberzuges hängt von der Temperatur des Dampfes und die Dauer von dessen Einwirkung ab; der Uebergang in die unveränderte Eisenmasse ist ganz unmerklich. Setzt man Eisen in einem auf 260° C. erhitzten Raume nur 5 Stunden lang den Einwirkungen überhitzter Dämpfe aus, so erhält man eine Oberfläche, welche der Bearbeitung mit Smirgelpapier sehr lange widersteht und weder im Zimmer noch bei mässiger Einwirkung der Feuchtigkeit rostet. Steigert man die Hitze während 6 7 Stunden auf 650° C., so widersteht die Oberfläche selbst der Feile und kann angeblich ohne Nachtheil beliebig lange der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt werden. Das Eisen wird durch die Behandlung schwarz, seine Oberfläche erleidet aber sonst keinerlei Veränderung; das geschmiedete Eisen behält seine rauhe Fläche, das polirte Eisen seine Glätte. Wird ein Stück Eisen derart behandelt, dass eine Stelle nicht bedeckt wird, so wird letztere vom Roste angegriffen, ohne dass dieser jedoch seitwärts um sich greift und auf den den überhitzten Dämpfen ausgesetzt gewesenen Stellen oder unterhalb der schwarzen Oxydschicht sich ausbreitet und letztere von den darunter liegenden Eisentheilchen trennt. Da Barff keine grösseren Räumlichkeiten zur Verfügung hatte, so konnte er bisher grössere Gegenstände seinem Verfahren noch nicht unterwerfen. Mit den in der Society of Arts zu London vorgezeigten Proben, wie Gewehrläufe, Röhren, Schrauben, Riegel, Pfannen etc., hat er übrigens Versuche aller Art angestellt. Die mit dem Oxyd geschützten Gegenstände waren in der letzten Regenzeit 6 Wochen lang im Freien dem Einflusse der Witterung ausgesetzt, ohne dass sie irgend welche Veränderung erlitten, oder auch nur eine Spur von Rost gezeigt hätten, mit Ausnahme derjenigen Stellen, an welchen die Gegenstände absichtlich oder zufällig ungeschützt geblieben waren.

Unter den von Barff vorgezeigten Proben befand sich auch ein langer Riegel, auf dessen einer Hälfte die Oxydschicht vor der Aussetzung ins Freie absichtlich entfernt worden war. Die ungeschützte Stelle bedeckte sich alsbald mit einer sehr starken Rostschicht, während der geschützte Theil unverändert blieb; zugleich war es unmöglich, an der Grenzlinie das schwarze Oxyd zu entfernen. Das neue Schutzverfahren wird sich wahrscheinlich auch für Dampfkessel u. Panzerplatten anwenden lassen. Der Erfinder hofft, dass es gelingen werde, Gegenstände von grösserer Ausdehnung zu bearbeiten, ohne dass es nothwendig werden wird, dieselben in besonders dazu errichtete geschlossene Räume zu bringen: für kleinere Gegenstände ist das Verfahren jedenfalls sehr billig. Die Maschinenfabrik von Penn in Greenwich stellt jetzt umfassende Versuche an über die Anwendung des Verfahrens auf eiserne Brücken und für architectonische Zwecke. (D. Ind.-Ztg. 1877. 186.)

Darstellung von Anilinfarben, nach J. Wolff. (Engl. Pat.) Man mengt 8 Thle. Anilin mit 2 Thln. Zinnchlorür und 1 Nitrobenzol, lässt es ruhig stehen, bis die erste Reaction vorüber, erhitzt dann die Mischung auf 200—220° so lange, bis eine herausgenommene Probe, in kochendes Wasser getropft, demselben eine bräunlichgelbe Färbung ertheilt. Wenn dieser Zustand eingetreten ist, gewöhnlich nach 8—9 Stunden, hört man mit dem äusseren Erhitzen auf u. behandelt die Masse mit Wasserdampf, um unzersetztes Anilin, Diphenylamin etc. fortzuschaffen. Nach dieser Reinigung extrahirt man mittels wiederholten Kochens in sehr verdünnter Salzsäure (1 Säure auf 50 Wasser), später mit nur angesäuertem Wasser, sammelt die Auszüge, filtrirt u. schlägt mit Aetznatron nieder. Die ersten zwei oder drei Auszüge werden nicht mit den folgenden vermischt; sie werden auf Wiedergewinnung des Zinnsalzes behandelt. (Ber. Chem. Ges. 10. 417.)

Ausnutzung von Rückständen der Anilinfabrication, nach J. Wolff. (Engl. Pat.) Zu den Mutterwässern, aus denen Anilin in der vorstehend beschriebenen Weise niedergeschlagen worden, setzt man so lange ein Kupfersalz zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtrirt, versetzt den schmierigen Rückstand mit der entsprechenden Menge Aetznatron und filtrirt. (Ber. Chem. Ges 10. 417.)

Härten von Glas, nach F. B. A. R. de la Bastie. (Engl. Pat.) Während in der früheren Patent-Specification Fette und fette Oele für das Temperirbad angegeben wurden, sind in der gegenwärtigen die folgenden Stoffe, als gleich gut für den Zweck geeignet, angeführt: Theer, Harz, Glycerin, Alkohol, Wasser, geschmolzene Metalle, Salzlösungen, Gypsstaub, geschmolzener Schwefel u. dergl. Dünnes Glas braucht nicht bis zum Erweichen erhitzt zu werden. Die Temperatur des Bades variirt je nach Erfordernissen; schwerflüssiges Glas z. B. verlangt ein Bad von hoher Temperatur. Die Specification handelt ferner von den im Verfahren erheischten mechanischen Vorrichtungen. (Ber. Chem. Ges. 10. 416.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Gieseckе & Devrient in Leipzig.

№ 32. Chemisches 8. August 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Puluj, Ueber die *Abhängigkeit der Reibung der Gase von der Temperatur.* (Ann Phys. u. Chem. [N. F.] 1. 296.)

W. Hankel, Ueber die *thermoelektrischen Eigenschaften des Gypses, des Diopsids, des Orthoklas, des Albits und des Periklins.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 276)

Meyerstein, Apparat zur *Bestimmung der Brennweite sphärischer Linsen und Linsensysteme.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 315.)

E. Ketteler, Beiträge zu einer endgültigen Feststellung der *Schwingungsebene des polarisirten Lichtes.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 206.)

C. O. Cech, *Digestionsofen*, Apparat zum Erhitzen von Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren unter erhöhtem Drucke für analytische und synthetische Operationen. (Ztschr. anal. Chem. 16. 320.)

Osc. Loew, *Schüttelapparat zu Oxydationen mit Sauerstoffgas.* Derselbe besteht aus einem Messingcylinder, durch welchen zwei parallele Axen gehen. Diese sind mit ineinander greifenden Flügeln besetzt, welche sich bei der Drehung der Axen in entgegengesetzter Richtung durcheinander bewegen. Die Bewegung wird durch ein mit Schnur versehenes Triebrad bewirkt und gestattet bei einer mässigen Bewegung mit der Hand eine 500malige Umdrehung der Axen in der Minute. Der Cylinder wird mit der zu oxydirenden Flüssigkeit zu einem Drittel u. zwei Dritteln mit Sauerstoff gefüllt. Von Zeit zu Zeit wird neuer Sauerstoff eingeleitet. (J. prakt. Chem. [N. F.] 15. 327.)

3. Anorganische Chemie.

Th. Salzer, Ueber *Unterphosphorsäure.* (Ann. Chem. 187. 322.)

A. Frebault und **A. Destrem**, *Einwirkung von neutralem Natriumphosphate auf unlösliche Carbonate.* Bei der Darstellung des Natriumphosphates durch Fällung von saurem Calciumphosphat durch Natriumcarbonat ist nach den gewöhnlichen Angaben die Reaction durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$(P\Theta_4)_2CaH_4 + 2\,C\Theta_3Na_2 = 2\,P\Theta_4Na_2H + C\Theta_3Ca + H_2\Theta + C\Theta_2.$$

Ausser dem Natriumphosphate würde sich also Calciumcarbonat und Kohlensäure bilden, welche entweicht. Nach Thenard, Soubeyran und Lecanu ist der Vorgang jedoch ein anderer. Das Natriumcarbonat theilt sich, indem es auf das saure Calciumphosphat einwirkt, in basisches Phosphat und Phosphorsäure, welche sich mit dem Natrium verbindet, während die Kohlensäure vollständig entweicht. Die Vff. bestätigen dies auf Grund ihrer Versuche und geben folgende Gleichung:

$$2[(P\Theta_4)_2CaH_4] + 2C\Theta_3Na_2 = 2\,P\Theta_4Na_2H + (P\Theta_4)_2Ca_2H_2 + 2C\Theta_2 + 2\,H_2\Theta.$$

Man sieht, dass in diesem Falle die Menge des erhaltenen Natriumphosphates geringer ist als diejenige, welche der ersten Gleichung entspricht. Ferner ergiebt sich, dass es vortheil-

hafter sein würde, an Stelle von Natriumcarbonat kaustisches Natron anzuwenden. Die Versuche, auf welche sich die letzte Gleichung stützt, nach welcher also Calciumcarbonat bei der Reaction nicht entstehen würde, bestanden darin, dass die Vff. Natriumphosphat auf Calciumcarbonat einwirken liessen und das Gemenge beider Salze erwärmten. Hierbei wurde eine Entwickelung von Kohlensäure constatirt. Als man nach einiger Zeit das unlösliche Salz abfiltrirte, war es leicht, darin die Gegenwart von Calciumphosphat nachzuweisen, während andererseits das Filtrat mit Säuren lebhaft aufbrauste, wodurch die Anwesenheit von kohlensaurem Natron constatirt wurde. Es kann sich demnach bei der Einwirkung von Calciumphosphat auf Natriumcarbonat kein kohlens. Calcium bilden, weil dieses sich wiederum mit dem entstandenen Natriumphosphate zersetzen würde. Die Kohlensäure vom kohlens. Calcium bildet mit dem Natrium zunächst Dicarbonat, welches sich beim Kochen der Flüssigkeit unter Entwickelung von Kohlensäure zu einfachem Carbonate zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine Zersetzung zwischen Natriumphosphat und Calciumcarbonat ebenfalls ein, aber langsamer und ohne Entwickelung von Kohlensäure; es entsteht in diesem Falle Sesquicarbonat, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Folgende beiden Gleichungen drücken diese Zersetzung aus:

1. in der Wärme: $2P\Theta_4Na_2H + 3\Theta\Theta_2\Theta a = (P\Theta_4)_2\Theta a_3 + 2\Theta\Theta_2Na_2 + H_2\Theta + \Theta\Theta_2$.
2. in der Kälte: $2P\Theta_4Na_2H + 3\Theta\Theta_2\Theta a = (P\Theta_4)_2\Theta a_3 + (\Theta\Theta_2)_3Na_4H_2$.

Diese Reaction findet auch zwischen dem Natriumphosphat und anderen unlöslichen Carbonaten Statt, was die Vff. für Barium, Magnesium, Zink und Mangancarbonat direct dargethan. Diese Salze geben mit dem Natriumphosphate die entsprechenden Phosphate, während sich Natriumcarbonat und Kohlensäure bilden, wenn man erhitzt. Die hier mitgetheilten Thatsachen scheinen sowohl in Bezug auf die Bildung der natürlichen Phosphate als auch die Gruppirung der Elemente bei den Analysen von Mineralwässern beachtenswerth zu sein. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 499.)

Cossa u. **Pecile**, Einwirkung von *Fluormagnesium auf die Sulphate des Aluminiums u. Beryllioms*. Hierbei findet schon bei mittlerer Temperatur Wechselzersetzung unter Bildung der Fluorüre der beiden letztgenannten Metalle Statt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1099.)

H. Laspeyres, Notiz über einige neue *Phosphate des Mangans*. (J.p.Chem. [N.F.] **15**. 320.)

Yvon, Ueber die *Nitrate des Wismuths*. Man hat für das *saure Wismuthnitrat* zahlreiche Formeln aufgestellt, welche durch den Wassergehalt, den man diesem Salze zuschreibt und der zwischen 3 und 17 schwankt, differiren. Man kann das Salz auf verschiedene Weise darstellen, entweder durch Krystallisation bei Gegenwart von überschüssiger Säure oder bei Mangel an überschüssiger Säure oder endlich durch Abdampfen des Wassers, welches zur Spaltung des gelösten Salzes gedient hat. Es hat in allen drei Fällen die gleiche Zusammensetzung: $BiO_3,3NO_5,11HO$. Vf. fand, dass das Salz schon unterhalb 100° Salpetersäure und Wasser entwickelt. Bei 140° entweicht ein grosser Theil der Salpetersäure und es hinterbleibt ein Nitrat von constanter Zusammensetzung, worauf Vf. weiter unten zurückkommt. Letzteres wird durch stärkeres Erhitzen ebenfalls zersetzt. — *Wismuthsubnitrat*. Auch für dieses Salz sind zahlreiche Formeln in Gebrauch. Vf. stellte es durch Zersetzung des obigen sauren Salzes durch 16 Thle. Wasser dar. Das Auswaschen wurde mit der gleichen Menge Wasser ausgeführt und immer die gleiche Zeit hindurch fortgesetzt (24 Stunden). Nach jeder Waschung wurde eine Portion des Salzes zur Analyse weggenommen. Der erste Niederschlag entspricht der Formel BiO_3NO_5,HO. Von den Resultaten der aufeinanderfolgenden Waschungen erwähnt Vf. nur das von der 12., 13. und 14. herrührende Product. Die Zusammensetzung dieser drei ist identisch und entspricht der Formel $5BiO_3NO_5,6BiO_3 11HO$. Man kann dieses Salz auf einem ganz anderen Wege erhalten, der weiter unten angegeben ist. Das krystallisirte Subnitrat, dessen Darstellung früher angegeben worden ist, entspricht der Formel $BiO_3NO_5{}^1/_2HO$. Die Krystalle sind sehr regelmässig gebildete, glänzende, schief rhombische Prismen. Sie verlieren bei 105° ihr Wasser und bei 260° ihre Säure, wobei Wismuthoxyd zurückbleibt, welches in der Wärme orangegelb und nach dem Abkühlen gelb ist. Dieses Salz scheint das *normale Wismuthnitrat* zu sein. Das andere wäre dann eine Verbindung desselben mit Salpetersäure, und in dieser Verbindung würde die Salpetersäure in zwei verschiedenen Formen existiren. Der eine Theil steht mit dem Wismuthoxyd in directer Verbindung: $BiO_3NO_5{}^1/_2HO$, der andere Theil ist mit diesem Salze verbunden und kann leicht davon getrennt werden: $2NO_5 10{}^1/_2HO$, in Summa $BiO_3 3NO_5 11HO$. Alle Mittel, um diesen letzteren Theil der Säure zu beseitigen, führen zu demselben Resultate und geben das Salz $BiO_3NO_5{}^1/_2HO$: 1. *Einwirkung der Wärme*. Das saure Salz wurde in einer Röhre im Oelbade auf 120° erhitzt; es gab Wasser und Säure ab und verwandelte sich allmälig in ein weisses Pulver. Man unterbrach den Versuch, als das Salz etwa zur Hälfte zersetzt war und liess abkühlen. Das nicht zersetzte saure Nitrat bildete die obere Schicht und bestand aus langen Krystallnadeln. Man zerbrach die Röhre an der Trennungsschicht beider Salze und analysirte die beiden Theile. Das saure Salz hatte immer noch die Zusammensetzung $BiO_3,3NO_5,11HO$, das weisse Krystallpulver, welches sich im unteren Theile befand, entspricht der Formel $BiO_3,NO_5,{}^1/_2HO$. Setzt man

die Einwirkung der Wärme fort, bis die Zersetzung vollständig ist, so erhält man ebenfalls das Subnitrat $BiO_3,NO_5,{}^1/_2HO$, und zwar in theoretischer Menge. 2. *Einwirkung der Carbonate alkalischer Erden.* Auch in diesem Falle erhält man ein Subnitrat, welches derselben Formel entspricht. 3. *Einwirkung von Wasser.* Bei der Spaltung des sauren Nitrates durch Wasser bemächtigt sich letzteres der überschüssigen Salpetersäure und das Subnitrat wird präcipitirt; da aber hier die Säure weder beseitigt noch neutralisirt wird, so löst sie einen entsprechenden Theil des Subnitrates auf. Wendet man sehr viel Wasser an, so tritt gar keine Spaltung ein, oder vielmehr das Salz wird vollständig wieder aufgelöst. Vf. hat beobachtet, dass aus einer solchen Lösung nach einigen Wochen sich kleine Krystalle abscheiden, welche der Formel $BiO_3,NO_5,{}^1/_2HO$ entsprechen und die bekannten Eigenschaften haben. — Wie erwähnt verliert das saure Salz durch Erwärmen fast sämmtliches Wasser u. 2 Aeq. Salpetersäure. Vf. hat letztere volumetrisch bestimmt und gleich 25,303 p. c gefunden, welche Menge nicht mit der durch die Einwirkung von Wärme erhaltenen übereinstimmt. In Gegenwart von Alkali bildet sich nämlich ein neues Salz von der Zusammensetzung $5BiO_3,NO_5,6BiO_3,11HO$. Dieses Salz enthält 8,3 p. c. Säure, welche zu jenen 25,303 addirt 33,603 p. c. giebt anstatt 33,627 (ber.). Dieses Salz ist identisch mit dem oben erwähnten, welches bei der 11., 12. u. 13. Waschung des Subnitrates erhalten wurde. Wenn man es in krystallisirtem Zustande erhalten kann, dürfte an seiner Existenz kein Zweifel mehr sein. Indess dürften doch schon die vorliegenden Untersuchungen dazu dienen, die Constitution der Wismuthsalze aufzuklären und auch in medicinischer Beziehung werthvoll sein, indem sie zur Darstellung eines Subnitrates von constanter Zusammensetzung geführt haben, bei dessen Darstellung die Ausbeute eine nahezu theoretische ist, mag man die Zersetzung des sauren Nitrates durch Wärme oder durch Waschen oder durch Carbonate bewirken. (C. r. **84**. 1161.)

A. Ditte, Bemerkung zu vorstehender Mittheilung über die *Nitrate des Wismuths.* Vf. giebt an, dass er bereits im J. 1874 Resultate ganz ähnlicher Art erhalten und veröffentlicht habe (1874, 771). Er zeigte, dass diesen Nitraten nicht die zahlreichen Formeln zukommen, welche man ihnen gewöhnlich giebt. Die Nitrate $BiO_3,3NO_5,3HO$ spalten sich in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und ein krystallinisches Subnitrat $BiO_3.NO_5,HO$. Letzteres erleidet eine analoge Zersetzung und giebt ein zweites basisches Salz $2BiO_3,NO_5$, auf welches das Wasser keine Einwirkung mehr übt. Vf. hat ausserdem die Gesetze angegeben, nach welchen sich diese Zersetzungen vollziehen, und welche nicht nur für die Wismuthnitrate, sondern überhaupt für die Zersetzungen der Salze durch Wasser gelten. (C. r. **84**. 1317.)

4. Organische Chemie.

Linnemann, Ueber das *Unvermögen des Propylens sich mit Wasser zu verbinden.* In dieser Untersuchung wird der Nachweis geliefert, dass dem nascirenden Propylen jede Fähigkeit abgeht, sich direct mit Wasser zu vereinigen. Selbst bei Temperaturen von 100° C. vereinigt es sich weder mit fertig gebildetem, noch mit nascirendem Wasser. Die Erklärung, welche zur Zeit für das Auftreten von Isopropylalkohol beim Zerfallen des salpetrigsauren Normalbutylamin gegeben wird, die Annahme, dieser secundäre Alkohol entstehe durch nachträgliche Vereinigung von Propylen und Wasser, ist somit unzulässig, und muss der eigentliche Grund der Isopropylalkoholbildung in etwas Anderem gesucht werden. (Wien. Anz. 1877. 121; Ber. Chem. Ges. **10**. 1111.)

R. Frühling und **Jul. Schulz,** Neue *Darstellung von Betain.* Hierzu ist die bei Verarbeitung der Melasse nach dem Scheibler-Seiferth'schen Elutionsverfahren resultirende sog. Lauge ein vorzügliches Material. Dieselbe enthält 1,5 p. c Zucker, 6,0 p. c. organische Stoffe (mit 0,48 p. c. Stickstoff) und 2,1 p. c. Kali an organische Säuren gebunden. Die stark alkalische Lauge wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisirt und dann bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Man versetzt den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure, wodurch alles Kali und sämmtlicher Kalk in Form schwefelsaurer Verbindungen ausgeschieden werden, während die in Freiheit gesetzten organischen Säuren nebst dem Betain in die alkoholische Lösung übergehen. Um diese noch von den letzten Antheilen Wasser und dem darin gelösten Zucker zu befreien, wird sie im Wasserbade eingedampft und abermals mit absolutem Alkohol versetzt, wodurch man eine stark sauer reagirende Flüssigkeit erhält, die frei von Zucker und mineralischen Stoffen ist. Um hieraus das Betain auszuscheiden, leitet man trockenes Salzsäuregas ein, welches lebhaft absorbirt wird; nach kurzer Zeit bedecken sich die Wandungen des Gefässes mit feinen Krystallen von salzsaurem Betain, $C_5H_{11}NO_2,HCl$, welches in salzsäurehaltigem Alkohol schwer löslich ist. Durch frisch gefälltes Silberoxyd und Verdunsten der von Chlorsilber abfiltrirten, neutral reagirenden Flüssigkeit, Aufnahme des Rückstandes mit absolutem Alkohol und abermaliges Verdunsten wird die Base frei erhalten. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1070.)

P. Claesson, Ueber *Thioglykolsäure.* Carius (1862. 961) hat unter dem Namen Monosulphoglykolsäure, $H.O.COCH_2.S.H$, eine Säure beschrieben, deren Kaliumsalz er durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Kaliumsulphhydrat erhielt. Wegen der von Carius

erwähnten Eigenschaften dieser Säure kam es dem Vf. fraglich vor, ob die von jenem untersuchte Säure wirklich die reine Thioglykolsäure sei. Als einen wesentlichen Charakter giebt Carius an, dass sie ausschliesslich einbasisch ist, ganz so wie Glykolsäure. Die Gruppe SH würde somit nach seiner Angabe sich nicht in den Reactionen der Säure erkennen lassen. Ein Zweifel hierüber lag um so näher, da Wislicenus (1866. 190) durch Einwirkung von Kaliumsulphhydrat auf Monochloressigäther hauptsächlich Thiodiglykolsäureäther, aber auch geringe Mengen vom Aether der oben erwähnten Säure, die er Mercaptoglykolsäure nannte, erhielt. Er konnte durch Quecksilberchlorid aus dem Rohproducte die Verbindungen: Aethylchlorhydrargomercaptoglykolat, $C_2H_5.O.COCH_2.S.HgCl$, und Diäthylhydrargodimercaptoglykolat, $(C_2H_5.O.COCH_2.S)_2Hg$, niederschlagen. Die Aetherarten dieser Säure reagiren somit auf Quecksilberchlorid ganz so wie Mercaptan. Wislicenus zeigte zugleich, warum die Sulphodiglykolsäure das Hauptproduct der Reaction ist. Heintz (1865. 1141) erhielt als Zersetzungsproduct der Sulphocyanessigäther eine Säure von der Zusammensetzung der Thioglykolsäure, welche jedoch nicht vollständig die Eigenschaften zeigte, die Carius ihr zuschreibt. Auch Vf. hat als Zersetzungsproduct eine Säure von derselben Zusammensetzung erhalten, die aber völlig die Eigenschaften eines Mercaptans besitzt. Bei Wiederholung der Untersuchung von Carius ist er zu ganz anderen Resultaten gekommen. Er fand, dass Carius' Säure ein Gemenge von den beiden oben erwähnten Säuren war.

Thioglykolsäure. Wenn krystallisirte Monochloressigsäure (1 Mol.) zu einer stark concentrirten Lösung von Kaliumsulphhydrat (2 Mol.) gesetzt wird, so wird als Hauptproduct der Reaction zugleich mit Chlorkalium das Kaliumsalz dieser Säure gebildet. Zugleich entstehen aber grosse Mengen (ungefähr 40 p. c.) von dem Kaliumsalze der Thiodiglykolsäure. Aber nur auf diese Weise erhält man ein so günstiges Resultat. Wenn Kaliumsulphhydrat zu der Monochloressigsäure gesetzt wird, so steigt der Gehalt des Reactionsproductes an Thiodiglykolsäure erheblich. Die Ursache hiervon ist die, dass das zuerst gebildete Kaliumsalz der Thioglykolsäure, $K.O.COCH_2.SH$, sich noch als eine, wenn auch schwache Säure verhält und sich mit Kaliumsulphhydrat unter Schwefelwasserstoffentwickelung in das basische Salz dieser Säure, $K.O.COCH_2.S.K$, verwandelt, welche letztere Verbindung sich mit dem bei der Reaction zugleich entstandenen Kaliumsalze der Monochloressigsäure zu Chlorkalium und thiodiglykolsaurem Kali umsetzt:

$$K.O.COCH_2.S.K + K.O.COCH_2Cl = (K.O.COCH_2)_2S + KCl.$$

Die erwähnte Methode, die so viel wie möglich die Bildung der Verbindung $K.O.COCH_2.S.K$ verhindert, weil sich dieselbe wenigstens theilweise mit der zutretenden freien Monochloressigs. zu den Verbindungen $K.O.COCH_2.S.H$ u. $K.O.COCH_2Cl$ umsetzen muss, wird natürlich die reichlichste Ausbeute von Thioglykolsäure geben. Die Reaction ist von einer erheblichen Wärmeentwickelung begleitet. Die Schwefelwasserstoffentwickelung ist dabei gleich gross am Ende der Reaction wie im Anfange. Das Kaliumsulphhydrat reagirt somit gleichzeitig auf die Gruppe OH und das Chloratom der Chloressigsäure. Nach Zusatz der berechneten Menge Monochloressigsäure ist alles Sulphhydrat vollständig verschwunden. Das Product wird nun im Wasserbade stark concentrirt, das dabei ausgeschiedene Chlorkalium von der Flüssigkeit getrennt und das Filtrat mit viel starkem Alkohol versetzt. Der grösste Theil des thioglykolsauren Kaliums geht hierdurch in die Lösung, während die übrigen Verbindungen dadurch niedergeschlagen werden. Nach Abdestilliren des Alkohols wird das Salz in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit nachher mit Aether extrahirt, der die Säure beinahe vollständig auszieht. Nach Verdunstung des Aethers erhält man die Säure als ein farbloses, unkrystallisirbares, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen lösliches Oel. Sie hat einen schwachen Geruch, der bei Erwärmung erstickend wird. Langsam kann sie, wie es scheint, unzersetzt verflüchtigt werden, sie zersetzt sich aber bei raschem Erhitzen unter Entwickelung eines sehr unangenehmen Geruches. Die Thioglykolsäure kann, ihrer Zusammensetzung gemäss, drei verschiedene Klassen von Salzen und Aetherarten geben. Von diesen hat Vf. folgende beschrieben. 1. Salze von der Formel $M.O.COCH_2.S.H$: das Kalium- und Bariumsalz und den Aethyläther. 2. Salze von der Formel $M.O.CO—CH_2.S.M$: das basische Bariumsalz. 3. Verbindungen von der Formel $H.O.COCH_2.S.M$: die Quecksilberthioglykolsäure, deren Barium-, Aluminium-, Mangan-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalz; die Cuprosumthioglykolsäure, deren Kupfer- u. Bariumsalz; die Wismuththioglykolsäure, die Silber-, Blei- und Cadmiumthioglykolsäuren und mehrere Salze derselben, sowie verschiedene Aetherarten, die dieser Classe angehören. (Ann. Chem. **137**. 113.)

C. T. Cross, Ueber den *primären normalen Heptylalkohol* und einige seiner Derivate. Reines Oenanthol wurde durch rasche trockene Destillation von Ricinusöl und darauf folgende fractionirte Destillation dargestellt. Sein spec. Gew. war 0,823 bei 16°; Siedep. 152° bei 748,6 Mmtr. Zur Darstellung von Heptylalkohol wurden 15 Grm. Oenanthol mit 150 Grm. 65proc. Essigsäure gelöst und 10 Tage lang mit 10 Grm. Natrium und 100 Grm. Quecksilber in Berührung gelassen. Der nach Ablauf dieser Zeit obenauf schwimmende Alkohol wurde gewaschen und durch fractionirte Destillation gereinigt. Aus 300 Grm. des unreinen Aldehyds erhielt man 120 Grm. reinen Alkohol, der bei 170—180° siedete. In völlig reinem Zu-

stande ist er farblos und besitzt einen angenehmen birnenartigen Geruch; spec. Gew. 0,833 bei 0°, 0,830 bei 16° u. 0,824 bei 27°; Siedep. 175,5° bei 764,1 Mmtr. Folgende Verbindungen wurden daraus dargestellt: Heptylchlorid, spec. Gew. 0,881, Siedep. 159,2° bei 754,0 Mmtr.; Heptylbromid, spec. Gew. 1,133, Siedep. 178,5° bei 750,6 Mmtr.; Heptyljodid, spec. Gew. 1,346, Siedep. 201° bei 754,8 Mmtr.; Heptylacetat, spec. Gew. 0,874, Siedep. 191,5° bei 758,5 Mmtr.; Heptylönanthylat, spec. Gew. 0,870, Siedep. 270,3° bei 760,0 Mmtr.; Heptyläthyläther, spec. Gew. 0,790, Siedep. 165,0° bei 748,3 Mmtr. Diese spec. Gewichte gelten für 16°. Die Siedepunkte stimmen für das Chlorid, Bromid, Jodid und Acetat mit den von Schorlemmer berechneten überein. (Chem. N. **35**. 250.)

C. Böttinger, Beitrag zur Kenntniss der *Glyoxylsäure*. 1. Mitth. 1. *Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxylsäure*. Diese geht hierbei in ihr Reductionsproduct „*Glykolsäure*" über. Die Umwandlung wird von Kohlensäureentwickelung begleitet; Tartronsäure entsteht nicht. — 2. *Anwendung der Perkin'schen Reaction* (Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron) *bei der Glyoxylsäure*. Hierbei wurde ein syrupartiger, dunkelgefärbter, nach verbranntem Zucker riechender Körper und ausserdem Oxalsäure und Glykolsäure erhalten. — 3. *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure*. Diesbezüglich theilt Vf. mit, dass dabei neben Oxalsäure eine schwefelhaltige syrupöse Säure erhalten wird. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1084.)

W. Markownikoff, Ueber das *Anhydrid der normalen Brenzweinsäure*. Die ergiebigste Darstellungsweise desselben beruht auf der Einwirkung einer ätherischen Chloracetyllösung auf brenzweinsaures Silber. Die Reaction geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; um sich aber von der Erschöpfung derselben zu überzeugen, wurde das Reactionsgemisch zuletzt erwärmt. Die Reindarstellung des Anhydrids ist sehr mühsam, da es verschiedene Lösungsmittel sehr hartnäckig zurückhält. So geht es z. B. mit Essigsäureanhydrid in eine Verbindung ein, welche in zolllangen Nadeln krystallisirt. In reinem Zustande stellt das Anhydrid weisse, dünne Nadeln vor; ist leicht in Essigsäureanhydrid, schwer in kaltem Aether, etwas leichter in siedendem löslich; wird vom absoluten Alkohole bei gelindem Erwärmen leicht aufgenommen und scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung unverändert aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 56—57°. Die geschmolzene Substanz erstarrt zu einer trüben, amorphen Masse, welche bei 36° schmilzt; bringt man aber einen Krystall des Anhydrids mit ihr in Berührung, so entsteht eine strahlig krystallinische Masse von dem ursprünglichen Schmelzpunkt. In kaltem Wasser löst sich das Anhydrid langsam auf; beim Erwärmen schmilzt es zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche in dem Wasser untersinkt und dann leicht in Lösung übergeht. Beim Erwärmen entwickelt es weisse Dämpfe und siedet, unter theilweiser Zersetzung, zwischen 282—287°. Wird es längere Zeit mit absolutem Alkohol in Berührung gelassen, so entsteht das saure brenzweinsaure Aethyl, ein dickflüssiges, sauer reagirendes Liquidum, welches in Wasser unlöslich ist. Das Anhydrid kann auch aus der Säure direct, aber nicht in reinem Zustande, erhalten werden. Wird die normale Brenzweinsäure schnell und stark erhitzt, so geht sie bei ca. 290° (Vf. bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass die frühere Angabe des Siedepunktes 215° (Ber. Chem. Ges. **9**. 1440) auf einer falschen Beobachtung beruht und dass alle im Laufe dieser Untersuchung ausgeführten Siedepunktsbestimmungen nur als annähernde angesehen werden müssen) scheinbar unverändert über. Bei einer langsamen Rectification zeigt sie aber ein anderes Verhalten. Erhitzt man sie vorsichtig, so geht bei 220° Wasser über, bei 275° beginnt das Destillat zu erstarren und bei verstärktem Feuer destillirt beinahe die Hälfte der ursprünglichen Quantität zwischen 282—285° über. Bei zwei darauf folgenden Rectificationen kochte die Flüssigkeit bei 280° auf und ging grösstentheils gegen 285° über. Das Destillat, dessen Schmelzpunkt in verschiedenen Fällen zwischen 80 und 85° schwankt, erwies sich als ein Gemenge der Säure mit dem Anhydride. Nicht bessere Resultate lieferte eine Rectification der Säure über P_2O_5: zu Anfang der Destillation ging beinahe reines Wasser und erst am Ende bei sehr starkem Erhitzen etwas Anhydrid über. (Ber Chem. Ges. **10**. 1103.)

A. Pinner u. Fr. Fuchs, Zur Kenntniss des *Chlorals*. Folgende Verbindungen wurden dargestellt: Chloralacetylcyanid, $CCl_3—CH(OC_2H_3O)—CN$, Acetyltrichlormilchsäureamid, $CCl_3—CH(OC_2H_3O)—CONH_2$; ferner durch Einwirkung von Anilin auf Chloralacetylcyanid: Mono- und Dichloracetanilid, Trichloräthyliden, Diphenyldiamin; durch Einwirkung von Ammoniak: Dichloracetamid etc.; endlich durch Einwirkung von Harnstoff: Dichloracetylguanidin. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1058.)

Friedel und **Crafts**, *Einwirkung von Chloraluminium auf verschiedene Chloride, Kohlenwasserstoffe* und Gemenge derselben. Die Vff. haben gefunden, dass das Chloraluminium in der Kälte auf Amylchlorür einwirkt, wobei sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n+2}, sowie höher condensirte, wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe bildeten. Bei den Petrolen beobachtete man eine Gasentwickelung und die Bildung von condensirten Producten. Gemenge des Chlorides u. eines Kohlenwasserstoffes geben Kohlenwasserstoffe durch Verbindung des Restes des Kohlenwasserstoffes minus H und des Chlorides minus Cl. Auf diese Weise erhielt man Toluol, Aethylbenzol, Amylbenzol etc. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 530.)

F. Wreden, Ueber die *Hydrogenisation des Benzols und seiner Homologen.* 1. Ueber *Hexahydroisoxylol.* (Ann. Chem. **187.** 155; C.-Bl. 1874. 383; 1875. 502; 1877. 404.) 2. Ueber *Hexahydroderivate des Toluols, Benzols und Cymols;* Untersuchungen, ausgeführt in Gemeinschaft mit B. Znatowicz. (Ann. Chem. **187.** 161.)

H. Borns, Ueber *Paradibromsulphobenzolsäure.* (Vgl. 1875. 677.) Weitere Untersuchung über die Darstellung verschiedener Salze dieser Säure. (Ann. Chem. **187.** 350.)

Osc. Löw, Beitrag zur Kenntniss des *Pyrogallols.* Pyrogallol in wässeriger Lösung wird an der Luft allmälig gelb, indem es eine langsame Oxydation erleidet; bei Gegenwart freier oder kohlensaurer Alkalien wird die Oxydation so beschleunigt, dass eine Verfolgung der einzelnen Phasen derselben nicht möglich ist, und schliesslich werden weit abstehende Producte, wie Oxalsäure und Essigsäure, gebildet. Um den Process zu verlangsamen und die dabei auftretenden Producte zu studiren, kam Vf. auf den Gedanken, das Pyrogallol mit phosphorsaurem Natron zu versetzen, in welchem ein Alkaliatom gewissermaassen noch eine schwach kaustische Natur darbietet. Die erwartete Wirkung trat in der That ein, doch war sie, wenn man die Lösung der Ruhe überliess, immer noch zu langsam. Von praktischem Nutzen erwies sich ein von dem Vf. construirter Schüttelapparat, welcher auf S. 497 beschrieben ist Es konnte hierbei namentlich die Entstehung dreier Producte beobachtet werden: a. eines in Nadeln krystallisirenden Körpers, b. einer leicht löslichen krystallisirbaren Säure und c. eines dunklen, flockigen, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslichen, noch höheren Oxydationsproductes. Der Körper a ist sehr schwer löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol, noch besser in Aether und Chloroform; in phosphors. Natron ist er unverändert löslich; kohlensaure und kaustische Alkalien verändern ihn rasch, wobei vorübergehend eine tief blaue Färbung auftritt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung wird er in schönen rothen Nadeln erhalten, ebenso beim Sublimiren, wobei jedoch ein Theil verkohlt. Der Schmelzp. liegt über 200°. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydulsalzen eine braunviolette Fällung, mit Kupfer- und Bleisalzen rothbraune Niederschläge, färbt Eisenchlorid dunkel und reducirt Fehling's Lösung u. salpeters. Silberoxyd. Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen auf den von Wichelhaus *Pyrogallo-Chinon* genannten Körper, und mit diesem scheint auch das von Girard durch Oxydation des Pyrogallols mit übermangansaurem Kali erhaltene und *Purpurogallin* genannte Product identisch zu sein. Zur Bildung des Pyrogallo-Chinons treten 3 Mol. Pyrogallol zusammen unter Verlust eines Atoms Wasser und zweier Atome Wasserstoff: $C_6H_4<^{C_6H_5O_3}_{C_6H_5O_3}>O_3$. Es scheinen in ihm mehr als 1 Atom Wasserstoff durch Metalle vertretbar zu sein; der Bleigehalt des durch essigsaures Blei hervorgerufenen Niederschlages deutet auf ein Gemenge nahezu gleicher Aequivalente: $C_{18}H_{10}Pb_2O_8$ und $C_{18}H_{12}PbO_8$. Die oben erwähnte tiefblaue Färbung durch kaustische oder kohlensaure Alkalien ist an die Gegenwart von freiem Sauerstoffe gebunden. In ausgekochtem luftfreien Wasser verändert sich das Pyrogallo-Chinon mit Alkalien nur wenig und wird höchstens etwas gelblich gefärbt; sobald aber eine Blase Luft oder Sauerstoff hinzutritt, zeigt sich sofort jene Färbung. Dieses Verhalten scheint eine der empfindlichsten *Reactionen auf freien Sauerstoff* zu sein. Die Anwesenheit von Pyrogallol verhindert dieselbe, indem dieses den Sauerstoff zuerst in Beschlag nimmt. Cyan giebt mit einer conc. Lösung von Pyrogallol *Pyrogallolcyanid*, $C_6H_5O_3,CN$; dasselbe ist wenig beständig. Auch mit Cyanamid vereinigt sich das Pyrogallol und giebt eine unlösliche Verbindung. Endlich ist zu erwähnen, dass die Oxydation des Pyrogallols durch freien Sauerstoff auch unter Vermittelung des unterschwefligs. Natrons erfolgt, welches, ohne selbst Oxydation zu erleiden, die Rolle eines Sauerstoffüberträgers zu spielen scheint. (J. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 323.)

Ad. Baeyer, Ueber die *Oxyphtalsäure.* Die Darstellung derselben gelingt leicht durch Behandlung des Amidophtalsäureäthers mit salpetriger Säure. Sie geht beim Erhitzen auf 180° in ihr Anhydrid über und liefert mit den Phenolen Oxyphtaleïne, welche sich bis auf kleine Farbenunterschiede ganz wie die entsprechenden Verbindungen der Phtalsäure verhalten. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1079.)

Fr. Goppelsröder, Zum Studium der *Metamorphosen des Anilinschwarz.* (Pol. Journ. **224.** 439; C.-Bl. 1877. 296.)

A. W. Hofmann, *Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Isonitrile.* Nach Cahours fixiren die Nitrile 1 Mol. Schwefelwasserstoff (Benznitril giebt hierbei Thiobenzamid). Nach dem Vf. zeigen die Isonitrile unter geeigneten Bedingungen ein ähnliches Verhalten. *Isocyanphenyl* giebt *Thioformanilid* oder *Phenylthioformamid*, welches in langen weissen Nadeln krystallisirt, bei 137,5° schmilzt, sich dabei aber wieder in Schwefelwasserstoff und Isocyanphenyl spaltet. Seine Zusammensetzung ist $(C_6H_5)(CHS)HN$. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1095.)

A. W. Hofmann, Ueber das *Polysulphhydrat des Strychnins.* Ein solches entsteht, wie Vf. schon vor 10 Jahren gezeigt hat, durch Vermischen einer kalt gesättigten Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von gelbem Schwefel-

ammonium. Neue Versuche haben gezeigt, dass es die Zusammensetzung ($C_{21}H_{22}N_2O_2$)$_2H_2S_6$ hat. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1087.)

Ch. Girard und **Gautier**, Ueber die *Farbstoffe aus Gallussäure und Gerbsäure.* Die Vff. theilen vorläufig mit, dass sie durch vorsichtige Oxydation von Gerbsäure und Gallus krystallisirbare farbige Substanzen erhalten haben, die sich in Säuren mit rother oder violetter, in Alkalien mit blauer oder grüner Farbe lösen und welche die grösste Analogie mit den natürlichen Farbstoffen des Weines zeigen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27.** 529.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Cugini, Ueber den *Farbstoff von Boletus luridus.* Vf. stellte über diesen Farbstoff, der auf den frischen Schnittflächen auftritt, Versuche an, und zwar namentlich mit Bezug auf die Angabe von Phipson, wonach die Färbung auf die Bildung eines Anilinfarbstoffes beruhe. Die Resultate waren negativer Natur. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1099.)

A. und **G. de Negri**, Ueber den *Farbstoff der Velella limbosa.* Derselbe verändert sich rasch nach dem Tode des Thieres, ist unlöslich in Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff, löst sich aber in Wasser zu einer beim Erhitzen gelb werdenden Flüssigkeit, welche durch Säuren roth, durch Alkalien amethystfarben gefärbt wird. Neutralisation des Alkohols durch eine Säure stellt die blaue Farbe nicht wieder her. Der Farbstoff sei gänzlich verschieden von demjenigen der Purpurschnecke und der Aplypsien und unterscheide sich auch spektroskopisch von jenen durch den Mangel jeglichen Absorptionsbandes. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1099.)

J. Breitenlohner und **Jos. Böhm**, Die *Baumtemperatur* in ihrer Abhängigkeit von äusseren Einflüssen. Die Resultate dieser Untersuchung sind folgende: 1. Die Temperatur des Bauminnern ist während der Transpirationsdauer der combinirte Ausdruck der Luft- und Bodenwärme. 2. Die Luftwärme wird transversal, die Bodenwärme longitudinal geleitet. 3. Die longitudinale Leitung wird vermittelt durch den aufsteigenden Saftstrom, beziehungsweise durch die Transpiration. 4. Eine Erniedrigung der Bodentemperatur während der Transpirationsdauer bewirkt auch eine Temperaturdepression des Bauminnern. 5. Der Einfluss der Temperatur des aufsteigenden Saftstromes nimmt im Stamme von unten nach oben und von innen nach aussen ab. 6. Die Grösse dieser Abnahme ist bedingt durch das Maass der transversal geleiteten solaren Wärme und setzt sich mit der Verminderung des Volumens der Stammtheile u. mit der Annäherung an die Stammperipherie in ein gerades Verhältniss. 7. Die untere Stammpartie steht noch unter dem vollen Einflusse der Bodenwärme, beziehungsweise des aufsteigenden Saftstromes. 8. Die verticale Grenze dieses Einflusses verliert sich in der Verästung des Baumes. 9. Bei Ausschluss der Transpiration und somit des Saftsteigens ist die Baumtemperatur lediglich abhängig von der Lufttemperatur. 10. Eine simultane Abkühlung der unter- und oberirdischen Baumtheile gleicht die nach der Schafthöhe entgegengesetzten Wirkungsgrössen beider Erkältungsmomente vollständig aus. (Wien. Anz. 1877. 123.)

7. Analytische Chemie.

G. Lunge, Zur *Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1073.)

Fr. Mohr, *Alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung* nach Stolba. (Ztschr. anal. Ch. **16.** 326.)

Alb. R. Leeds, Neue *Methode der Eisenoxydulbestimmung in Silicaten*, welche in den gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 323.)

Al. Classen, *Quantitative Bestimmung des Mangans durch Fällung als Manganoxalat.* Gibbs hat vorgeschlagen, das Mangan aus seinen neutralen concentrirten Lösungen durch Zusatz einer conc. Lösung von Oxalsäure und Hinzufügen eines Ueberschusses von starkem Alkohol als Oxalat zu fällen. Da der Niederschlag aber so fein ist, dass er sich zur quantitativen Bestimmung nicht eignet, so schlug Gibbs weiter vor, die in dem Niederschlage enthaltene Menge von Oxalsäure titrimetrisch zu bestimmen und hieraus das Mangan zu berechnen. Fresenius und Leison, welche diese Methode prüften, haben dieselbe als ungenügend befunden. Vf. hat sie von Neuem einer Prüfung unterzogen. Nach seinen Versuchen ist die Fällung eine vollständige, wenn man sie durch eine conc. Auflösung von Kaliumoxalat (1:6) und nachherigen Zusatz von starkem Alkohol bewirkt. Doch enthält der Niederschlag immer grosse Mengen des Fällungsmittels. Eine vollständige Trennung wird erzielt, wenn man statt des Alkohols conc. Essigsäure anwendet. Man fügt der conc. Manganlösung zuerst das Kaliumoxalat und dann so lange conc. Essigsäure zu, als noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt unter Umrühren und überzeugt sich, ob auf tropfenweisen Zusatz von Kaliumoxalat noch eine Trübung entsteht. Das gefällte Oxalat wird sammt Filter im Platintiegel zuerst bei schwach bedecktem Tiegel und dann bei Luftzutritt nach und nach stärker bis zum constanten Gewichte geglüht. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 315.)

L. Cresti, *Nachweis kleiner Mengen Kupfer.* Aus sehr verdünnten Kupferlösungen scheidet sich das Metall auf dem Platindrahte eines aus zwei dünnen Drähten bestehenden Zinkplatinelementes als schwarzer Ueberzug ab. Derselbe wird gewaschen und einige Augenblicke einem Gemenge von Bromwasserstoff- und Bromdampf ausgesetzt, wie man es durch Zersetzung von Bromkalium mittels Schwefelsäure erhält. Der Kupferüberzug nimmt hierdurch eine tiefviolette Farbe an. Die Reaction ist sehr empfindlich und es sollen einige Cubik-Centimeter einer Lösung, welche 1 Milliontel Kupfer enthält, dazu genügen, wenn man das Zinkplatinelement 12 Stunden lang einwirken lässt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1099.)

Untersuchungen über das Avogadro'sche Gesetz,

von

Ad. Wurtz.

Vf. hat vor Kurzem (S. 377) über einige Versuche berichtet, welche nach seiner Ansicht zeigen, dass sich das Chloralhydrat in dem Augenblicke, in welchem es Dampfzustand annimmt, dissociirt, so dass das Molekül 4 Volumen einnimmt, also aus 2 Vol. wasserfreiem Chloral und 2 Vol. Wasserdampf besteht. Es wurde gezeigt, dass in diesem Gemenge das wasserhaltige Kaliumoxalat kein Wasser abgiebt, wenn bei der Versuchstemperatur die Dissociationsspannung des Oxalates gleich oder kleiner als die Spannung des Wasserdampfes ist, der einen Bestandtheil des dissociirten Chloralhydratdampfes bildet. Die Versuche wurden bei 79 und bei 100° ausgeführt. Nur die letzteren sind beschrieben worden und bezüglich der anderen beschränkte sich Vf. auf eine kurze Mittheilung. Bei 79° ist die Dissociationsspannung des wasserhaltigen Kaliumoxalates sehr niedrig und die geringste Spur von Feuchtigkeit oder Einführung einer kleinen Luftblase mit dem Salze kann die Resultate verwirren. Vf. hat daher die Experimente wiederholt, indem er mit ganz reinem gepulverten, von hygroskopischem und zwischen den Krystallen eingeschlossenem Wasser gänzlich befreiten Salze arbeitete. Um es vor der Einführung in die Hofmann'sche Röhre, in welcher sich der Chloraldampf befand, von Luft zu befreien, wurde der kleine Platindrahtcylinder, welcher das gepulverte Salz umschloss, mittels eines langen Metalldrahtes in die Barometerleere gebracht, darauf durch das Quecksilber zurückgezogen, der lange Draht abgeschnitten und die kurze Spirale in die Hofmann'sche Röhre gebracht, ohne das Salz während dessen aus dem Quecksilber heraus zu bringen. Unter diesen Bedingungen betrug nach Einführung des Salzes die Depression des Quecksilbers nur 3 Mmtr.

Es wurden auf diese Weise zwei Versuche bei 79° ausgeführt. Folgendes sind die Resultate:

	I.	II.
Chloralhydrat	0,0296	0,0254
Quecksilberhöhe bei 79° beobachtet	0,632	0,7657
„ „ „ corrigirt	0,625	0,649
Spannung des Chloraldampfes	0,1345	0,114
Höhe nach Einführung des Oxalates nach $^1/_4$ Stunde	0,626	0,652
„ „ „ „ „ „ 1 „	0,626	0,6525
„ „ „ „ „ „ $1^1/_4$ „	0,6255	0,6524
„ „ „ „ „ „ 2 „	0,625	0,6524
„ „ „ „ „ „ 3 „	0,625	0,652
„ „ „ „ „ „ 4 „	0,625	0,652
„ „ „ „ „ „ 5 „	0,6255	0,652
Barometerstand beim Beginn des Versuchs	0,7595	0,763
„ am Ende „ „	0,761	0,762

Die Depression betrug beim ersten Versuche 8 Mmtr. nach 5 Stunden, beim zweiten 4 Mmtr. Troost fand 47 Mmtr.

Auch die Versuche bei 100° wurden wiederholt unter Anwendung der genannten Vorsichtsmaassregeln und hierbei folgende Resultate erhalten:

	I.	II.
Chloralhydrat	0,1316	0,1337
Quecksilberhöhe bei 100° beobachtet	0,400	0,406
„ „ 100° corrigirt	0,393	0,399
Spannung des Chloraldampfes	0,3683	0,357
„ „ „ nach Einführung d. Oxalates	0,396	0,4025
„ „ „ „ 1 Stunde . . .	0,396	0,402
„ „ „ „ 2 „ . . .	0,396	0,402
„ „ „ „ 3 „ . . .	—	0,4025
„ „ „ „ 3 „ . . .	—	0,403
„ „ „ „ 4 „ . . .	—	0,403
„ „ „ „ 6 „ . . .	—	0,404
Barometerstand zu Anfang des Versuchs . . .	0,7613	0,756
„ am Ende „ „ . . .	0,7614	0,7604

Bei dem ersten Versuche betrug die Depression 4 Mmtr., beim zweiten 6,5 Mmtr. Dasselbe Oxalat wurde bei 100° in die Barometerleere gebracht, worauf man nach Ablauf von 5 Stunden eine Depression von 153 Mmtr. beobachtete. Diese Versuche bestätigen also durchaus das, was Vf. früher hierüber mitgetheilt hat, und zeigen, dass der Chloralhydratdampf vollständig dissociirt ist. Troost glaubte aus seinen Versuchen das Gegentheil schliessen zu müssen. (C. r. **84**. 1262.)

Ueber die atomistische Schreibweise.

Antwort an Berthelot

von

Ad. Wurtz.

Berthelot versucht in seiner letzten Abhandlung (S. 473) die Gründe zu entkräften, welche Vf. für die Ansicht, dass die Atome der einfachen Körper in freiem Zustande miteinander verbunden seien, beigebracht hat. Er bezeichnet diese Idee als eine mystische. So mystisch sie ihm auch immerhin erscheinen möge, so wird sie doch durch die Thatsachen berechtigt. Oder ist etwa das Ozon keine Verbindung von Sauerstoff mit Sauerstoff, da es doch nur durch Verbindung von 2 Vol. Sauerstoff mit 1 Vol. Sauerstoff unter Verdichtung auf 1 Vol. entstehen kann? Der Interpretation, welche Vf. für die reciproke Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure und des Kupferhydrürs sowie der Superoxyde durch andere Superoxyde gegeben hat, stellt Berthelot thermische Betrachtungen gegenüber. Vf. will den Werth dieser Betrachtungen nicht in Abrede stellen, doch möchte er dagegen Folgendes geltend machen. Zuerst stehen diese thermischen Betrachtungen nicht im Widerspruche mit der Ansicht, welche Vf. und mit ihm die Mehrzahl der Chemiker vertritt. Berthelot sagt, dass das Kupferhydrür durch Chlorwasserstoff zersetzt werde, weil es mehr Wärme enthält als das Kupfer. Zugegeben, dass dies richtig ist; aber damit, dass das Kupferhydrür eine endothermische Verbindung ist, ist die Sache noch keineswegs erklärt; man müsste doch beweisen, warum solche Verbindungen, welche mehr Wärme als ihre Elemente enthalten, sich bilden und existiren können. Die Interpretation, welche wir von diesen Thatsachen geben, erscheint befriedigend. Sie gestattet, in die thermischen

Betrachtungen über die Bildung von Verbindungen, wie Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Chlorstickstoff etc. diejenige Arbeit mit einzuführen, welche bei der Spaltung der Moleküle des Sauerstoffes O_2, des Chlors Cl_2 und des Stickstoffes N_2 geleistet werden musste. Diese Arbeit verursacht eine Wärmeabsorption. FAVRE, der zuerst die Aufmerksamkeit auf die Verbindungen, welche bei ihrer Bildung Wärme absorbiren, lenkte, hat auch die Idee von Molekülen, die aus mehreren Atomen bestehen, ausgesprochen. Der gewöhnliche Sauerstoff, sagt er, ist O_2 und O entspricht dem nascirenden Sauerstoffe; letzterer ist mehr activ, weil er mit einer grösseren Menge Wärme versehen ist, nämlich mit derjenigen Wärmemenge, die bei der Trennung des Moleküles absorbirt worden ist. Die Körper, welche aus dem nascirenden Zustande in den gewöhnlichen übergehen, entwickeln Wärme, und dies erklärt sich dadurch, dass hierbei eine Verbindung der isolirten Atome zu Molekülen Statt findet.

Hiernach glaubt Vf., dass die thermischen Betrachtungen der in Rede stehenden Hypothese nicht widersprechen, dieser vielmehr als Stütze dienen können.

Weiter bemerkt BERTHELOT, dass die Anhänger der Atomtheorie immer und mit Vorliebe aussergewöhnliche Reactionen citiren und fast niemals von einfachen und directen Vorgängen wie

$$HCl + K = KCl + H$$

sprechen. Aber steht es denn fest, dass diese Reaction so verläuft, und dass das Kalium hierbei nur aus einem isolirten Atome besteht? Durch die Molekularformel wird diese Reaction in folgender Weise ausgedrückt:

$$2HCl + K_2 = 2KCl + H_2,$$

ähnlich wie die Auflösung des Zinkes in Salzsäure:

$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2.$$

Die Menge Kalium, welche Zn entspricht, ist K_2. Zn repräsentirt 63,5 Grm. Zink, d. h. 2 Aequivalente; diese Verdoppelung des Zinkes und vieler anderen Metalle geschah: erstens um dieselben mit dem Gesetze von DULONG und PETIT in Einklang zu bringen, und zweitens um dem Avogadro'schen Gesetze Genüge zu leisten. BERTHELOT macht mit dem Gesetze von DULONG und PETIT wenig Umstände und möchte es, wie es scheint, beseitigen; allein dies gelingt ihm nicht. Allerdings sind ja die Producte aus den spec. Wärmen und Atomgewichten nicht in aller Strenge unter einander gleich, und für ein und dasselbe Metall ist die spec. Wärme auch eine variable Grösse, allein man kennt die Ursachen dieser Veränderungen; sie sind darin begründet, dass es unmöglich ist, die festen Metalle in genau vergleichbare Zustände zu bringen, und dass der physikalische Zustand eines und desselben Körpers mit der Temperatur sich ändert. Die Variationen, um die es sich handelt, tragen deshalb in das Dulong-Petit'sche Gesetz gewisse störende Umstände hinein, heben dasselbe aber keineswegs auf. Denn ist es nicht ein sehr beachtenswerther Umstand, dass, während die spec. Wärmen zwischen 1 und 7, und die Atomgewichte zwischen 1 und 30 variiren, die Producte doch nur zwischen 1 und 1,2 schwanken? Betrachten wir es daher nach wie vor als ein werthvolles Mittel zur Controle der Atomgewichtsbestimmungen. In diesem Sinne adoptirt es auch REGNAULT und nimmt als Grundlage seines Systemes „proportionale thermische Zahlen". Diese sind nichts Anderes als unsere Atomgewichte. Aber wenn man in dieser Weise die Atomgewichte einer gewissen Zahl von Metallen verdoppelt, so geschieht dies immerhin nicht aus dem einzigen Grunde, um dem Gesetze von DULONG und PETIT zu genügen. In vielen Fällen bestätigt auch das Avogadro'sche Gesetz die durch jenes gewonnenen Werthe. Vf. erinnert daran, dass die Dampfdichten der flüchtigen Chloride und der metallorganischen Verbindungen, z B. des Zinkäthyls, für die Atomgewichte der betreffenden Elemente zu denselben Zahlen führen wie das Gesetz von DULONG und PETIT. Die Dichte des Zinkäthyls ist derart, dass 2 Vol. seines Dampfes 2 Aethylgruppen $(C_2H_5)_2$ und eine solche Menge Zink einschliessen, welche 65,2 und nicht 32,6 wiegt. Auch ist hinzuzufügen, dass dieses Atomgewichtssystem auch noch dem Isomorphismus und

anderen physikalischen und chemischen Analogien entspricht. Die Entdeckung MITSCHERLICH's zeigt, dass die Alkalimetalle eine besondere Gruppe bilden, welche verschieden von der des Zinks und der übrigen zweiwerthigen Metalle ist.

Hiernach erscheint die atomistische Schreibweise nicht blos auf die eine oder andere beliebige Erwägung gegründet, sie ist vielmehr die Consequenz einer zusammenhängenden Reihe chemischer und physikalischer Thatsachen. Die chemischen Thatsachen leiten sich aus der quantitativen Zusammensetzung und die physikalischen aus dem Dulong-Petit'schen Gesetze, dem Gesetze der Dampfdichten und dem Gesetze des Isomorphismus her. Was die Atomtheorie selbst betrifft, welche der in Rede stehenden Schreibweise Inhalt und Namen giebt, so ist ihr grossartiger Einfluss auf den Fortschritt der Wissenschaft allbekannt. Sie schafft für die genannten Gesetze, welche ohne sie ausser Zusammenhang stünden, ein gemeinsames Band. Allein es handelt sich hier nicht um die Atomtheorie an sich, sondern nur um die atomistische Schreibweise der chemischen Formeln. Vf. hat in seiner früheren Abhandlung gezeigt, dass die Schreibweise nach Aequivalentformeln von Inconsequenzen wimmelt. Hierauf ist man nicht eingegangen. Man behauptet nur, dass die atomistische Schreibweise die Formeln der anorganischen Chemie in überflüssiger Weise complicirt habe. BERTHELOT macht diesen von DEVILLE ausgesprochenen Vorwurf zu dem seinigen. Vf. aber giebt ihn an DEVILLE zurück, indem er hinzufügt: warum sollen denn die Reactionen der anorganischen Chemie in aller Strenge äquivalent sein (und sie sind es nicht), wenn es feststeht, dass die der organischen nicht äquivalent sind? Den mineralischen Hydraten, welche Vf. in seiner letzten Arbeit erwähnt hat, fügt er die organischen hinzu:

$$\underset{\text{Alkohol}}{\mathrm{C_2H_5O.H}} + \underset{\text{Essigsäure}}{\mathrm{C_2H_3O_2.H}} = \underset{\text{Essigäther}}{\mathrm{C_2H_3O_2C_2H_5}} + \mathrm{H_2O},$$

$$\underset{\text{Glykol}}{\mathrm{C_2H_4(OH)_2}} + 2\,\mathrm{C_2H_3O_2.H} = \underset{\text{Diacetylglykol}}{\mathrm{(C_2H_3O_2)_2C_2H_4}} + 2\,\mathrm{H_2O},$$

$$\underset{\text{Glycerin}}{\mathrm{C_3H_5(OH)_3}} + 3\,\mathrm{C_2H_3O_2.H} = \underset{\text{Triacetin}}{\mathrm{(C_2H_3O_2)_3C_3H_5}} + 3\,\mathrm{H_2O}.$$

Repräsentiren denn der Alkohol, der Glykol und das Glycerin äquivalente Moleküle, wenn sie 1, 2 u. 3 Mol. Essigsäure brauchen, um sich in einen gesättigten Aether zu verwandeln? Sind diese Reactionen untereinander äquivalent? Durchaus nicht. Ohne Zweifel würde es einfacher sein, die zweite Formel

$$\underset{\text{Glykol}}{\mathrm{CH_2(OH)}} + \mathrm{C_2H_3O_2.H} = \underset{\text{Diacetylglykol}}{\mathrm{(C_2H_3O_2)CH_2}} + \mathrm{H_2O}$$

zu schreiben, sie wäre dann der ersten Formel genau äquivalent. Niemand aber denkt daran, den Glykol in dieser Weise zu schreiben; selbst BERTHELOT nicht, welcher trotzdem das Aethylen mitunter CH_2 statt C_2H_4 schreibt.

Was die Verdoppelung der Atomgewichte des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs betrifft, so fügt Vf. noch Folgendes hinzu: Die Formel des Wassers H_2O, wie sie schon früher geschrieben wurde, repräsentirt die volumetrische Zusammensetzung des Wassers; allein sie gründet sich nicht ausschliesslich hierauf, sondern noch auf andere chemische Thatsachen. Wenn die Formel $HO = 9$ richtig wäre, warum kann man in keiner mineralischen oder organischen Verbindung $H = 1$ durch $O = 8$, oder $Cl = 35$ durch $O = 8$ ersetzen? Bei allen Reactionen beobachtet man die Elimination von H_2O_2, die Vertretung von H_2 durch $O_2 = 16$ und von Cl_2 durch $O_2 = 16$. Warum endlich enthält keine gut untersuchte organische Verbindung eine unpaare Zahl von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen? Die Vertheidiger der Aequivalentlehre strengen sich vergeblich an, eine genügende Antwort dafür zu geben. Uebrigens schreibt

Berthelot selbst $H_2O_2, C_2O_2, C_2O_4 = 4$ Vol. Warum diese überflüssige Complication? Der Streit zwischen Berthelot und dem Vf. würde sich auf experimentellem Wege entscheiden lassen. Letzterer würde sich sofort der anderen Ansicht unterwerfen, wenn es gelänge, eine gut charakterisirte organische oder mineralische Verbindung zu entdecken, welche 2 Vol. Dampf oder 4 Vol. in Aequivalenten entspricht und eine unpaare Zahl von Sauerstoff- oder Kohlenstoffäquivalenten enthält.

Schliesslich geht Vf. noch darauf ein, was Berthelot über die Begriffe Gesetz und Hypothese ausgeführt hat. Ihm sei der Unterschied zwischen beiden sehr wohl bekannt. Die Atomlehre ist allerdings nichts als eine Hypothese, wie überhaupt alle Ansichten über die Constitution der Materie, welche sich innig an eine andere Hypothese, an die des Aethers, anlehnt. Berthelot hält die Atomlehre für schlecht begründet, weil man weder Atome noch Moleküle jemals gesehen habe, noch jemals sehen werde. Dies erscheint als ein sehr ungenügender Einwurf; denn auch den Aether hat man nie gesehen. Wollte man die Hypothese des Aethers und einer discontinuirlichen Materie zurückweisen, um die einer den Raum continuirlich erfüllenden, in verschiedenen Dichtigkeitszuständen sich befindenden Materie dafür anzunehmen, so würde doch die chemische Schreibweise von diesem Namen unabhängig sein: Denn für den Begriff von Atom und Molekül müsste man dann den unendlich kleiner Mengen der vibrirenden Masse annehmen. Uebrigens verbirgt sich auch in der Aequivalentlehre die Idee kleinster Theilchen und die Vertreter dieser Lehre nehmen solche ebenfalls an. Worauf es einzig und allein ankommt, ist genaue Zahlen festzustellen, welche den relativen Gewichten dieser Theilchen entsprechen, wie auch der Name sein mag, den man ihnen beilegt. Die Anhänger der atomistischen Schreibweise sagen, dass es deren zwei Arten giebt, welche im isolirten Zustande Atome, im verbundenen Moleküle heissen. Dies aber ist nicht, wie Berth. meint, ein schlecht definirter Begriff, und der Vorwurf, als seien die daraus sich ableitenden Erörterungen mit scholastischen Discussionen zu vergleichen, ist ein unbegründeter. Bei der Interpretation, welche wir den Thatsachen geben, bemühen wir uns, die experimentellen Resultate genau festzustellen u. untereinander in Einklang zu bringen, wohl überzeugt, dass diese die unerschütterliche Basis der Wissenschaft sind, aber ohne doch Hypothesen absolut zu verwerfen, denn keine Wissenschaft kann sich ohne sie entwickeln, kein Gelehrter kann ihrer bei der synthetischen Arbeit, durch welche er die Thatsachen resumirt und ordnet und auf allgemeine Principien zurückführt, entbehren. (C. r. **84.** 1264.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Erkennung künstlich gefärbter Weine; von W. Stein. 1. *Rothweine.* Zur Aufsuchung einer Methode, um die künstliche Färbung der rothen Weine nachzuweisen, wurde als Norm rother Elbwein (theils aus fiscalischen Kellereien, theils von ganz zuverlässigen Weinbergsbesitzern) benutzt und dieselben mit französischen, italienischen, ungarischen und anderen Rothweinen verglichen. Ein Unterschied, der durch das Alter etwa bedingt würde, konnte, abgesehen von dem Unlöslichwerden des Farbstoffes, im chemischen Verhalten nicht constatirt werden; dagegen verhielten sich Weine verschiedener Abstammung etwas verschieden vom Elbweine sowie auch unter sich, am meisten der Burgunder. Von den künstlichen Farbstoffen wurden untersucht: Fuchsin, Indigo, Blauholz, Rothholz, Cochenille, Kirschen, Heidelbeeren, Hollunderbeeren (von Sambucus nigra), Ligusterbeeren und Malvenblüthen (Malva arborea). Rothholz und Blauholz färben den Weisswein nicht roth ohne Anwendung eines Thonerdesalzes. Alle genannten Farbstoffe erleiden durch das Lagern bemerkbare Veränderungen, die jedoch nur bei Rothholz und Hollunderbeeren so weit gehen, dass der ursprüngliche Charakter gänzlich verändert wird. Da es wohl in der Regel vorkommen wird, dass in den verdächtigen Weinen Farbsurrogate neben dem echten Weinroth nachzuweisen sind, so hat Vf. bei seinen Untersuchungen Mischungen von echtem Rothweine mit 10—20 p. c. des künstlichen ins Auge gefasst. Seine Untersuchungsmethode gründet sich auf das Verhalten der genannten Farbstoffe zur Wollfaser und zur Thonerde. Nach diesem Verhalten

können sie in drei Gruppen eingetheilt werden, nämlich in solche, 1. welche sich unmittelbar mit der Wollfaser verbinden: Fuchsin, Indigo; 2. welche dazu einer Beize bedürfen: Blauholz, Rothholz, Cochenille; 3. deren Verbindungsfähigkeit mit der reinen sowohl, als mit der gebeizten Faser nur sehr schwach ist, während sie sich leicht mit Thonerde (auch Bleioxyd und anderen Metalloxyden) verbinden: die Farbstoffe des Weins, der Kirschen, Heidelbeeren, Hollunderbeeren, Ligusterbeeren, Malvenblüthen. — Wir geben, absehend von den Einzelheiten in dem Verhalten der genannten Farbstoffe zur Wollfaser, eine Zusammenstellung über den Gang der Untersuchung, wie derselbe bei Rothweinen einzuhalten ist: 1. Man bringt einige Wollfäden in den Wein und lässt ihn in der Kälte etwa $^1/_4$ Stunde stehen, giesst dann ab und wäscht aus. Die Wolle ist bläulich gefärbt: *Indigo*; — sie ist deutlich rosa bis carmoisin gefärbt, und die rothe Farbe verschwindet durch verdünntes Ammoniak, ebenso wie durch verdünnte Salzsäure: *Fuchsin*.* Wäre Indigo neben Fuchsin vorhanden, so färbt sich das verdünnte Ammoniak bläulich. Im Zweifelsfalle wird die Flüssigkeit im Wasserbade eingetrocknet und mit einigen Tropfen Wasser übergossen, worin sich der Indigo löst. 2. Ist kein Fuchsin erkannt worden (die Gegenwart von Indigo schliesst eine künstliche Rothfärbung nicht aus), so erhitzt man etwa 10 C.-C. des Weines mit Wolle unter Zusatz einiger Tropfen Alaunlösung zum Kochen und lässt etwa 1 Stunde stehen. Nach dem Auswaschen giesst man reichlich Kalkwasser auf und lässt ungefähr $^1/_4$ Stunde stehen. Die Farbe des Weines und der Surrogate der dritten Gruppe wird dadurch schmutzig bräunlich; wird sie fleischroth oder carmoisin, so sind Rothholz oder Cochenille vorhanden. Man wäscht aus und übergiesst mit wässeriger schwefeliger Säure; sie wird zu Gelb entfärbt: *Rothholz;* sie wird nicht entfärbt, sondern nur roth mit gelbem Ton: *Cochenille*. War dagegen die Farbe durch Kalkwasser graublau bis blau geworden, so ist *Blauholz* vorhanden. 3. Ist weder das eine noch das andere gefunden, so trocknet man einen Tropfen des Weines, wie oben angegeben, auf weissem Fliesscarton ein und bringt ihn dann auf einer Porzellanschale in eine Lösung von essigsaurer Thonerde. Die Farbe geht von Blauroth oder Violett in Blau über: Malven oder Ligusterbeeren. Man mischt 1 C.-C. essigsaure Thonerde mit 5 C.-C. Wein und 10 C.-C. Alkohol, wie oben angegeben. Die Farbe der geklärten Flüssigkeit ist violet: *Malven;* sie ist nur blauroth: *Ligusterbeeren*. Ist dagegen die Farbe des eingetrockneten Tropfens nach dem Einlegen in essigsaure Thonerde nur roth mit deutlich blauem Tone, so deutet dies auf eines der anderen Surrogate der dritten Gruppe.

2. *Weisswein*. Durch seine vor Kurzem (S. 472) veröffentlichte Untersuchung der Weinfarbe „*Moselgrün*" ist Vf. veranlasst worden, zu prüfen, wie in gegebenen Falle diese Farbe in einem Weissweine nachgewiesen werden könne. Durch Ausfärben ist dies nicht gelungen. Dagegen waren, wenn der mit Pikrinsäure versetzte, mit Moselgrün gefärbte Wein im Wasserbade bis zur Extractconsistenz abgedampft wurde, in dem Rückstande einzelne grüne Körner sehr deutlich zu erkennen.

3. *Nachweiss des Alauns im Weine*. Die Erkennung des absichtlicht zugesetzten Alauns im Weine ist bekanntlich nur deshalb unsicher, weil sich häufig durch die von Crasso zuerst nachgewiesene Ursache Thonerde im normalen Weine findet. Die Menge derselben ist jedoch erfahrungsmässig nur gering und die im Weine vorhandene Weinsäure reicht hin, um nicht blos die Fällung derselben durch Ammoniak, sondern auch ihre Aufnahme durch Wolle zu verhindern, wie Vf. wenigstens bei seinem Normalweine gefunden hat. In der Asche dieses Weines konnte er deutlich die Gegenwart der Thonerde feststellen, die weder in einem durch Ausfällen des Weines mit Ammoniak erhaltenen Niederschlage, noch in der Asche der mit dem Weine gebeizten Wolle aufzufinden war. Setzte man dagegen dem Weine mit Thonerdelösung versetzten Cochenillewein zu, so befand sich Thonerde im Ammoniakniederschlage, wie in der Asche der mit dem Weine gefärbten Wolle in nachweisbarer Menge. (Pol. J. **224**. 533.)

Taynia, ein neues Heilmittel; nach St. Martin. Vf. macht auf diese brasilianische Pflanze aufmerksam, welche zu den Curcubitaceen gehört und deren Wurzel vortheilhaft gegen Syphilis angewandt wird. Im Uebrigen wirkt die ganze Pflanze auf das Gefässsystem, hat einen bitteren Geschmack und wirkt auflösend und abführend. Die Taynia ist ein Strauch, welcher in den brasilianischen Wäldern, besonders auf steinigem Boden wild vorkommt. Die Wurzel ist länglich knollig, der Stengel rankend, die Blätter gekerbt, runzlig, später, wie die Brasilianer sagen, in 5 bis 7 stumpfe Lappen getheilt, die Basis ist herzförmig. Die Frucht, welche $1^1/_2$—3 Cmtr. lang ist, enthält bis zu 12 Saamen. Die Wurzel muss zur rechten Zeit gesammelt und sorgfältig getrocknet werden. Vf. erhielt dieselbe in runde Scheibchen, von 2—3 Ctm. Dicke, geschnitten, welche strahligen Bau haben. Der Geruch ist dem der Fenchelwurzel ähnlich Die Wurzel wird als Infusum oder alkoholischer Auszug angewandt. (Répert. de Pharm. 1876. 11; Arch. Pharm. [3] **10**. 370.)

---

* Nachträglich ist Vf. durch andere Versuche auf ein Mittel gekommen, das Fuchsin im Weine nachzuweisen, was noch einfacher als das oben angegebene ist. Man erhitzt die Weinprobe mit wenig weissem Baumwollengarne oder Baumwollengewebe zum Kochen, lässt erkalten und wäscht aus. Reiner Wein färbt so wenig, dass nach kurzem Stehen unter Wasser die Baumwolle farblos erscheint. War Fuchsin vorhanden, so bleibt sie dauernd roth (rosa bis carmoisin) gefärbt.

Technische Notizen.

Phosphorzinn und Phosphorbronze: von v. Friese. Die gewöhnliche Bronze enthält stets Kupferoxydul und Zinnoxyd, weil die beiden Oxydationsstufen in den verwendeten Metallen, selbst wenn die im Handel vorkommenden reinsten Marken verbraucht werden, enthalten sind, theilweise weil sie sich beim Einschmelzen durch Aufnahme des atmosphärischen Sauerstoffes bilden. Ihre Zwischenlagerung zwischen die Metalltheilchen beeinträchtigt die Festigkeit, Zähigkeit und Politurfähigkeit der Bronze. Zugleich hängt hiermit die Neigung der Bronze zusammen, Blasenräume zu bilden, indem ähnlich wie beim Schmelzen des Silbers (dem sogenannten Spratzen) bei der Erstarrung ein Theil des aufgenommenen Sauerstoffes wieder frei wird und theilweise entweicht, theilweise in den durch das Aufsteigen erzeugten Blasenräumen zurückbleibt. Da die Schmelzpunkte des Kupfers 1100° C. und des Zinnes 228° C. sehr weit auseinander liegen, so findet auch die Erstarrung beider Metalle zu verschiedenen Zeiten Statt und es steht hiermit in praktischem Zusammenhange eine auch durch das gebräuchliche Umrühren nicht zu verhütende Entmischung, d. h. es bilden sich zinnreichere und zinnärmere Kupferlegirungen. Dieses sog. „Saigern der Bronze", eine der unangenehmsten u. ihre Festigkeit am meisten beeinträchtigenden Eigenschaften, findet nun gerade bei den Bronzen mit 5 bis 20 p. c. Zinngehalt, also bei den technisch am meisten benutzten, am häufigsten Statt. Phosphor geht mit Zinn in den verschiedenartigsten Verhältnissen Verbindungen ein, allein alle Verbindungen, welche einen höheren Phosphorgehalt als 5 p. c. enthalten, sind nicht beständig, d. h. sie geben, wenn sie umgeschmolzen werden, den Phosphor theilweise wieder ab. Erst die Verbindung des Zinns mit Phosphor, welche auf 95 p. c. Zinn 5 p. c. Phosphor enthält, ist derartig beständig und eine Verbindung, im chemischen Sinne, dass sie auch beliebig umgeschmolzen keinen Phosphor mehr abgiebt, sondern unverändert bleibt. Der Schmelzpunkt dieses Phosphorzinns ist ca. 500° C. und es ist klar, dass Bronze aus Kupfer und diesem Phosphorzinn legirt unabhängig von den bei der Phosphorbronze beobachteten eigenthümlichen Einflüssen des Phosphors der oben erwähnten Eigenthümlichkeit der Bronzen „zu saigern" nicht mehr ausgesetzt ist. Dadurch, dass die Schmelzpunkte beider zu legirenden Metalle wesentlich näher gerückt sind, nähern sich auch die Zeitpunkte ihrer Erstarrung so weit, dass eine Bildung verschiedener Legirungen, also eine Entmischung unmöglich gemacht ist. Die im Uebrigen schon aus den Beobachtungen an der Phosphorbronze bekannten Einflüsse des Phosphors sind: 1. Die Beseitigung der sämmtlichen Metalloxyde in der Bronze und dadurch Verhinderung der Bildung von Blasenräumen, grössere Dichtigkeit des Gefüges und dadurch erhöhte Festigkeit. 2. Phosphor hat einen härtenden Einfluss auf Kupfer und Zinn, es wird daher ein mit Phosphorzinn legirtes Kupfer erheblich härtere Bronze geben, als bei gleichem Gehalte an gewöhnlichem Zinne, eventuell man kann gleichen Härtegrad der Bronze durch den halben Zusatz von Phosphorzinn erzielen, verglichen mit gewöhnlichem Zinne. 3. Der Phosphorgehalt macht die Bronze, wie es bei allen Metallen der Fall ist, dünnflüssiger und die Formen exacter ausfüllend. 4. Der Phosphorgehalt erhöht die Widerstandsfähigkeit der Bronze sowohl gegen den Einfluss der Atmosphärilien, als auch von Säuren. Von der englischen Admiralität gemachte Versuche haben beispielsweise gezeigt, dass Schiffsbleche aus Phosphorbronze nahezu dreimal so lange Zeit dem Seewasser Widerstand leisten, als solche aus bestem Kupfer. Das von den Herren Ph. Schiller und P. F. Lewald dargestellte Phosphorzinn No. 0 mit 5 p. c. und Phosphorzinn No. 1 mit $2^1/_2$ p. c. Phosphorgehalt wird nun in ganz gleicher Weise und ohne Anwendung irgend welcher besonderer Vorsichtsmaassregeln mit Kupfer zusammengeschmolzen, wie gewöhnliches Zinn. Die mit diesem Phosphorzinn dargestellte Bronze ist nur um ca. 8 p. c. theurer als gewöhnliche Bronze, aber 40 p. c. billiger als die jetzt aus England und Deutschland nach Oesterreich importirte Phosphorbronze. Ein Hauptvortheil des Phosphorzinns ist darin gelegen, dass es jedem Consumenten möglich ist, genau nach seinem Bedarfe und seinen Erfahrungen sich durch Combination der verschiedenen Phosphorzinnstufen, welche die Gebrüder Boschan in Wien auf Wunsch in allen Abstufungen zwischen 5 bis $2^1/_2$ p. c. Phosphor liefern können, Bronzen verschiedener Festigkeits- und Härtegrade selbst zu machen. (Der Metallarbeit. 1877 173; Pol. Notizbl. **32.** 185.)

Gehärtetes Glas. Bei der Fabrication von Hartglas in Krystallen ist die Zusammensetzung des Bades von hervorragender Wichtigkeit; denn nicht alle Flüssigkeiten sind für das Härten geeignet. Im Wasser wird das Glas fast immer zerbrochen, während ein vollkommen gereinigtes Fett oder ein lauteres, von jeder Beimischung freies Oel in dieser Beziehung ein sehr gutes Resultat liefern. Dem gereinigten Fette wird zum Behufe des Härtens von Krystallen, gegenüber dem Oele, der Vorzug gegeben, weil die in Oel gehärteten Stücke einer weit kostspieligeren Reinigung bedürfen. Da zum Härten des Glases ein Bad erfordert wird, dessen Temperatur zwischen 150 und 300° C. schwankt, so ist es selbstverständlich, dass das reine Fett wegen seiner niedrigen Siedetemperatur für sich allein nicht verwendet werden kann; man hilft sich dann mit einer Mischung von $^3/_4$ Leinöl und $^1/_4$ Fett. Das reine Glycerin oder gewisse Mischungen von Fett und Glycerin, welche erst bei ca. 300° C. ins Sieden kommen, lassen sich mit Vortheil zum Härten von Glas verwenden. Ein Fettbad, das nicht homogen ist, Verunreinigungen oder auch nur die geringste Menge Wasser enthält, ist zu Härtungszwecken ungeeignet. Man darf daher niemals frisches Schmalz verwenden,

welches nicht wenigstens 4 oder 5 Tage lang vorher einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt worden ist. Ist dies geschehen, so verliert das Fett seine Verwendbarkeit als Härtungsbad niemals, es entspricht im Gegentheile diesem Zwecke um so besser, je älter es ist. In jeder Glashütte, welche gehärtetes Glas erzeugt, soll daher ein ständiges continuirlich geheiztes Fettbad vorhanden sein, aus welchem die Härtekübel zu speisen wären. Beim Härten von Hohlgläsern ist das Fettbad in cylindrischen Eisenblechwannen enthalten, welche auf dem Boden der Hütte, möglichst nahe der Arbeitsthüre angebracht sind. Diese Wannen haben eine Höhe von 0,75 Meter und einen Durchmesser von 0,60 Meter. Um das Herausziehen der gehärteten Gegenstände zu erleichtern, soll deren Höhe nicht jene der Oeffnung der Arbeitsthüre erreichen. Der Umfang dieser Wanne soll so gehalten sein, dass er deren leichte Transportabilität nicht beeinträchtigt, jedoch genügend gross sein, um durch 2 oder 3 aufeinanderfolgende Stunden das Härten von Gegenständen mittlerer Dimensionen zu gestatten. Wenn die Wannen in einer gewissen Tiefe unter dem Niveau der Hüttensohle aufgestellt und in diesem Einschnitte auf Schienen bewegt werden, so kann der Umfang um die Höhe derselben vergrössert werden, so lange deren möglichst leichte Transportabilität hierdurch nicht beeinträchtigt wird. In diesem Falle müssen die Arbeitsöfen für die Bläser mit separaten, von jenen der eigentlichen Schmelzöfen gesonderten Feuerungen versehen sein, um den vollkommen freien Zutritt zu den Schmelztiegeln zu sichern. In die Wannen mit dem Härtefett wird ein Korb von 0,50 Meter Höhe und 0,55 Meter Durchmesser eingesetzt, dessen Wände aus breitmaschigem Eisendrahtgeflechte bestehen, sehr elastisch und durch ein Eisenblechgerippe versteift sind. Der zu härtende Glasgegenstand wird von diesem Korbe aufgenommen. Aus dieser kurzen Beschreibung lässt sich entnehmen, dass die Methode des Glashärtens keine so complicirte ist, und dass es hier, wie bei so manchen anderen Hüttenprocessen, vornehmlich auf die Geschicklichkeit des Arbeiters und auf die minutiöse Auswahl der zur Anwendung zu bringenden Materialien ankommt, um ein tadelloses Product mit Regelmässigkeit erzeugen zu können. (STUMMER's Ingenieur 1877. 235; Indust.-Bl. 14. 169.)

Löthrohrprobe für Zink und Löthrohrgeräthe; von LEEDS. Zinkhaltige Mineralien etc., welche beim Erhitzen auf Kohle für sich oder mit Soda keinen oder nur einen geringen, mit Kobaltsolution zu behandelnden Beschlag geben, liefern einen starken Beschlag, wenn man sie mit gleichen Theilen Soda und Chlornatrium auf Kohle erhitzt. Die Reaction ist noch intensiver bei Anwendung gleicher Theile Jodkalium und Chlornatrium. Chlorsilber und Chlorcalcium statt Chlornatrium sind unwirksam. Mit Franklinit kommt die Reaction deutlicher, wenn man dem Gemenge von Soda und Chlornatrium etwas Salpeter zusetzt und langsam erhitzt; durch Manganatbildung wird die Ausscheidung des Zinks begünstigt. Tephroit, Mangansilicat mit geringem Zinkgehalte, erzeugt mit Soda und Chlornatrium ein Sublimat, welches mit Kobaltsolution keine Reaction giebt, wohl aber die Probe selbst. Zinkspinell oder Dysluite giebt bei ähnlicher Behandlung negative Resultate. — Zur Vereinfachung der Löthrohrgeräthschaften kann man einen gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner in eine Löthrohrlampe verwandeln durch Aufsetzen einer ovalen Kappe mit Schlitz auf dessen Mündung. Ambos und Mörser lassen sich dadurch vereinigen, dass man in eine Stahlplatte eine Vertiefung von $^7/_8$ Z. Weite und $^3/_8$ Z. Tiefe bohrt und einen Stahlcylinder von $^5/_8$ Z. Durchm. und 2 Z. Länge als Pistill anwendet. — Eine Vereinigung von Magnet und Bohrer kann in der Weise geschehen, dass man dem Magnete an dem einen Ende eine Schneide giebt, das andere Ende als Bohrer gestaltet. Diese, sowie die vorher genannten Geräthe können durch Vernickelung gegen das Rosten geschützt werden. (Amer. Chem. 1877, No. 81. 325; B.- u. Hüttem. Zeitg. 36. 215.)

Ueber das specifische Gewicht des Bleies; von SCHWEITZER. Es werden zunächst die verschiedenen Angaben hierüber von BERZELIUS, PELOUZE und FRÉMY, REGNAULT, ROSE, GRAHAM-OTTO, KERL, REICH, MATTHIESSEN und STRENG zusammengestellt. Der Vf. fand, als er aus reinem Bleisulphat reducirtes Blei schmolz und in eine Form goss, dass das Blei aus der Mitte des Barrens ein grösseres spec. Gew. hatte als vom Rande, welches beim Hämmern zunahm. Das spec. Gew. des Bleies bei + 4° C. lässt sich bestimmen nach der Formel

$$x = \frac{a(1 + \delta.cw)}{1 - (\delta.cl)}$$

worin a das spec. Gew. des Bleies bei t^0 Temperatur, δ die Differenz zwischen t^0 und 4° C., cw Coefficient der cubischen Expansion des Wassers für 1° C., cl Coefficient der cubischen Ausdehnung des Bleies für 1° C. = 0,000089. Der Werth für $\delta.cw$ ergiebt sich aus der Kopp'schen Tabelle und beträgt z. B. bei 10° C. = 0,00025, bei 25° C. = 0,00284. In nachstehender Tabelle sind die mit b bezeichneten Sorten die gleichen wie a, nur gehämmert, und haben bei 4° C. folgende

spec. Gewichte:			Analysen:		
			2a	3a	4a
1a	11,345	Pb	99,9929	99,9906	99,9404
1b	11,358	Ag	0,0001	0,0003	0,0009
1c	11,356	Bi	0,0034	0,0052	0,0555
2a	11,358	Cu	0,0004	0,0006	0,0002
2b	11,376	Sb	0,0011	0,0013	0,0013
3a	11,358	Sn	0,0001	0,0001	—
3b	11,377	Fe	0,0003	0,0012	0,0014
4a	11,344	Zn	0,0007	0,0007	0,0003
4b	11,369				

(Amer. Chemist 1876. 174; B.- u. Hüttenm. Zeitg. **36**. 171.)

Gewinnung von Ammoniaksalzen, von F. Wirth (Engl. Pat.) Das Ammoniak in Gaswässern etc. wird in Carbonat überführt, der Lösung wird Kochsalz in äquivalenter Menge zugesetzt und in selbe nachher Kohlensäure bis zum Ausfallen allen Natrondicarbonates eingeleitet. Nach Entfernung des letzteren wird die Mutterlösung entweder auf Salmiak eingedampft oder mit Aetzkalk destillirt. Einem zweiten Vorschlage zufolge werden die Gaswässer mit Chilisalpeter verarbeitet. (Ber. Chem. Ges. **10**. 416.)

Bleichen von Seide, nach T. J. Smith. (Engl. Pat.) Das Bleichmittel, das sich für alle solche thierische Fasern eignet, die durch Alkalien, Seife, schweflige Säure nur ungenügend gebleicht werden, ist Bariumperoxyd mit oder ohne Zusatz von Permanganaten In der Praxis wird folgendermaassen verfahren: Das Peroxyd wird in fein gepulvertem Zustande, und nachdem es durch Behandlung mit Kohlensäure von beigemengtem Aetzbaryt befreit worden, in kochendes Wasser eingetragen; nach theilweisem Abkühlen des Bades trägt man die zu bleichenden Stoffe in dasselbe und erhält es 1 bis 2 Stunden lang auf einer von 80—90°C. variirenden Temperatur; Seide, namentlich die Tussore genannte, vom wilden Seidenwurme stammende Art, erfordert höhere Temperatur als Wolle, Ziegenhaare u. dgl. Nach diesem Bade wird ausgewaschen, in ein angesäuertes Bad gebracht und wieder gewaschen. Je nach Erforderniss wiederholt man die Behandlung mit Bariumoxyd und das darauffolgende Waschen etc. Wenn auch das zweite Peroxydbad nicht zur erwünschten Weisse führt, so trägt man die Stoffe, nach dem Auswaschen, in eine Lösung von Uebermangansäure oder übermangansaurer Magnesia ein, bevor man zum letzten Auswaschen schreitet. (Ber. Chem. Ges. **10**. 723.)

Gewinnung von Kupfer aus seinen Lösungen. (Engl. Pat.) Das gegenwärtig übliche Präcipitationsverfahren mittels Eisens hat den Nachtheil, dass mit dem Kupfer die Basen einer Menge anderer Salze niedergehen. Patentinhaber fand, dass diese Basen sich erst dann auszuscheiden anfangen, wenn alles Kupfer aus der Lösung fortgeschafft worden ist und gründet hierauf seinen Process, der darin besteht, dass die Kupferlösung in fortwährender Circulation erhalten wird. Eine Anzahl hölzerner mit Blei gefütterter Bottiche ist mittels Syphone mit einander verbunden; die Circulation wird vom ersten Bottich durch einen Giffard'schen Injector eingeleitet. Die Syphone sind aus Glas oder Kautschuk; der Injector aus einer Blei-Antimon-Legirung. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1167.)

Darstellung von Naphtalinfarben, von J. Wolff u. R. Betley. (Engl. Pat.) Aequivalente Mengen von Naphtalin und Dichlorbenzol werden mit 2 Aeq. Zinkstaub in geschlossenen Gefässen ungefähr 12 Stunden lang auf etwa 220°C. erhitzt; die so erhaltene Masse wird mit ihrer dreifachen Menge von Eisessig behandelt, der warmen Lösung setzt man vorsichtig Chromsäure zu bis keine Reaction mehr Statt findet, verdünnt dann mit der drei- bis vierfachen Menge kalten Wassers und filtrirt. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird nach sorgfältigem Auswaschen u. Trocknen mit der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 220—230°C. etwa zwei Stunden lang erhitzt. Wenn eine Probe der Flüssigkeit in Wasser sich vollständig löst, verdünnt man die ganze Masse mit Wasser, neutralisirt mit Aetzkalk, kocht, filtrirt wenn erforderlich, dampft ein und behandelt die eingedampfte Masse mit Aetznatronlösung 4—6 Stunden lang bei 170—200°. Die Menge des Natrons beträgt das Dreifache des Gewichtes des in der Schwefelsäure gelösten Productes. Die Natronverbindung wird in Wasser gelöst und durch Salzsäure zerlegt; der entstehende Niederschlag wird von der Mutterlösung durch Filtriren abgeschieden u. ist nun nach dem Waschen zum Färben und Drucken geeignet. Statt Naphtalin kann Phtalsäure substituirt werden, bei sonst gleichem Gange des Processes. (Ber. Chem. Ges. **10**. 720.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 33. Chemisches 15. August 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Lommel, *Elektrische Staubfiguren im Raume.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 506.)

Munk, *Blitzableiter im Alterthume.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 320.)

W. Holtz, Einige wesentliche *Verbesserungen an einfachen und zusammengesetzten Influenzmaschinen.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 407.)

W. Holtz, Ueber die neuste Form der *einfachen Influenzmaschine* und ihren Gebrauch. (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 431.)

A. L. Holz, Ueber die *Magnetisirung ellipsoidisch geformter Eisen- und Stahlkörper und die Veränderung des temporären und permanenten Magnetismus.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 353.)

W. v. Bezold, Beiträge zur Geschichte der *physiologischen Optik* (Farbenkreisel und binoculares Sehen.) (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 510.)

E. Drechsel, *Neuer Extractionsapparat.* Eine gewöhnliche Kochflasche ist mit einem seitlich (in der Mitte des Bauches) angesetzten Glasrohre versehen, welches ausserhalb, nachdem es einen kleinen Bogen gemacht hat, gerade aufsteigt. Die Flasche ist mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen, durch welchen das Rohr eines wie ein Scheidetrichter geformten Ballons geht. In diesen wird mittels eines Filters die zu extrahirende Substanz gebracht. Die obere Oeffnung dieses zweiten Gefässes ist gleichfalls mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen, durch dessen Durchbohrung das senkrecht nach unten gehende Abflussrohr eines Vorstosses geht, der mit dem unteren Ende eines gewöhnlichen Kühlapparates verbunden werden kann. Ein zweites Rohr geht seitlich von dem Vorstosse ab und vereinigt sich mit jenem zuerst erwähnten, von dem unteren Kolben aufsteigenden Ansatzrohre. Die untere Flasche wird mit der Extractionsflüssigkeit (Aether, Chloroform, Benzol etc.) gefüllt und der Apparat in der beschriebenen Weise zusammengesetzt; durch Erwärmen verdampft die Flüssigkeit, die Dämpfe treten durch das seitliche Ansatzrohr von unten her in den Kühler ein, fliessen durch den Vorstoss in das Extractionsgefäss, durchdringen die Substanz etc. Der Apparat ist sehr leistungsfähig. Gefertigt wird er von Greiner und Friedrichs in Stützerbach in Thüringen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 350.)

2. Allgemeine Chemie.

T. Carnelley, *Bestimmung hoher Schmelzpunkte*, mit besonderer Berücksichtigung derer der Metallsalze. 2. und 3. Thl. Ausführl. Mitth. (J. Chem. Soc. 1877. **1.** (**31.**) 365; C.-Bl. 1877. 194. 242.)

W. Knecht, Ueber die *Dampfdichte der Carbylamine (Isopropylcarbylamin) u. einiger Nitrokörper.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 978.)

O. Schumann, Ueber die *Affinität des Schwefels und des Sauerstoffes zu den Metallen.* (Ann. Chem. **187.** 286.)

J. Habermann, Ueber eine Modification der Dumas'schen Methode der *Dampfdichtebestimmung*. (Ann. Chem. **187**. 341.)

P. Perrenoud, Modification der V. Meyer'schen Methode *zur Dampfdichtebestimmung bei niedrigen Temperaturen*. (Ann. Chem. **187**. 77.)

Lissenko, Ueber die *Erscheinungen der Wärmeentwickelung bei der Methanbildung u. der Wärmeabsorption bei der Entstehung von Aethylen und Acetylen*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1104.)

4. Organische Chemie.

Flawitzky und **P. Krileff**, Ueber *Valerylene aus den Amylenen des Gährungsamylalkoholes*. Ebenso wie Eltekoff, dessen Versuchsergebnisse den Vff. nicht bekannt sein konnten, haben die Vff. aus dem Gemische der Pentylene, welche das Gährungsamyljodür liefert, indem sie die Bromverbindungen derselben mit alkoholischer Kalilauge auf einem Wasserbade in mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben erwärmten, das Isopropylacetylen von Bruylants erhalten. Nach ihren Beobachtungen liegt der Siedep. des letzteren bei 28—30° u. nicht bei 35°, wie Bruylants u. Eltekoff angeben. Trimethyläthylenbromür liefert unter den gleichen Bedingungen hauptsächlich Monobromamylen und nur in geringer Menge einen Kohlenwasserstoff, der weder Silber- noch Kupferverbindungen zu bilden vermag. Dieses Valerylen siedet beinahe um 10° niedriger als das bei 44° siedende Valerylen von Reboul. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1102.)

M. Kaschirsky, Vorläufige Mittheilung über *Einwirkung einiger Metalloxyde auf Glykolchlorhydrin*. Nach des Vfs. Ansicht weisen viele Reactionen auf die Möglichkeit einer Isomerisation der Aethylenoxyde in die entsprechenden Aldehyde und Ketone hin. Darin glaubt er z. B. die Ursache der Aldehydentstehung in der bekannten Reaction Wurtz's, welche in der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Aethylen und Propylenglykol besteht, suchen zu müssen. Nach einem vergeblichen Streben die Bedingungen einer directen Isomerisation des Aethylenoxydes aufzufinden, ging Vf. zu dem Studium des Verhaltens verschiedener Metalloxyde gegenüber dem $C_2H_4(OH)Cl$ über. Dabei stellte es sich heraus, dass eine Destillation des Glykolchlorhydrins über ZnO und PbO Acetaldehyd liefert. Die Reaction verläuft äusserst schwer und wird unter diesen Bedingungen bei Weitem nicht erschöpft. Von der Voraussetzung ausgehend, die hier Statt habende Aldehydentstehung werde nicht sowohl durch die Natur der Oxyde, als vielmehr durch die hohe Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, bedingt, liess Vf. $C_2H_4(OH)Cl$ auf KHO bei 160—180° einwirken. Der Versuch lehrte aber, dass in diesem Falle ausschliesslich Aethylenoxyd entsteht, so dass die Lösung dieses Problems bis auf neue Experimente, welche der Vf. auszuführen gedenkt, verschoben werden muss. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1104.)

Ed. Linnemann, *Verhalten des akrylsauren Natrons gegen schmelzende Alkalien*. Im J. 1873 hat Vf. die Beobachtung gemacht, dass akrylsaures Natron entgegen den Beobachtungen von Redtenbacher weder beim Stehen, noch beim Einkochen mit wässerigen Lösungen von Aetzkali, noch beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und Ameisensäure liefert. Im letzteren Falle verkohlte das akrylsaure Natron beim Eintragen in das geschmolzene Kalihydrat. Vor Kurzem hat Erlenmeyer (Ber. Chem. Ges. **10**. 629) mitgetheilt, dass nach Versuchen von ihm und Fischer akrylsaures Natron mit Kalihydrat ohne Verkohlung zusammenschmelzen und hierbei Essigsäure und Ameisensäure entstehen. Vf. hält dem gegenüber seine Angabe aufrecht und glaubt (nachdem er gefunden, dass das akrylsaure Natron mit erwärmter Natronlauge hydrakrylsaures und äthylenmilchs. Natron giebt, und nachdem Wislicenus gezeigt, dass beim Schmelzen der Hydrakrylsäure mit Kali vorwiegend Essigsäure und Ameisensäure sich bilden), dass bei dieser Reaction der Wassergehalt des Kalihydrates von Einfluss sein kann, indem sehr wässeriges Hydrat, dessen Schmelzpunkt unter der Zersetzungstemperatur des akrylsauren Natrons liegt, wohl hydrakrylsaures Salz geben könne, aus dem dann weiter die Essigsäure und Ameisensäure entstehen würden. Es würde hiernach sowohl seine als auch Erlenmeyer's Angabe richtig sein können. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1121.)

E. Reboul, Versuche zur *Synthese der Säuren der Reihe* $C_nH_{2n-2}O_2$ und $C_nH_{2n-4}O_2$: *Allyl- und Diallylessigsäure*. Durch successive Einwirkung von Natrium und Aethyljodür auf Essigäther entstehen, wie Frankland und Duppa gezeigt haben, vier Verbindungen, von denen zwei direct von dem Molekül des Essigäthers deriviren:

$$CH_2(C_2H_5)CO_2.C_2H_5 \quad \text{und} \quad CH(C_2H_5)_2—CO_2.C_2H_5$$

Aethylessigsäure-Aethyläther — Diäthylessigsäure-Aethyläther

während die beiden anderen von dem doppelten Molekül dieses Aethers minus 1 Mol. Alkohol abzuleiten sind:

$$CH_3—CO—CH(C_2H_5)—CO_2C_2H_5 \quad \text{und} \quad CH_3—CO—C(C_2H_5)_2—CO_2C_2H_5$$

Aethylessigsäure-Aethyläther oder Aethylacetoncarbonsäure-Aethyläther — Diäthylacetessigsäure-Aethyläther oder Diäthylacetoncarbonsäure-Aethyläther.

Später hat Mixter durch Einwirkung von Isobutyljodür auf die Natriumderivate des Essigäthers nur die beiden Derivate des verdoppelten Moleküls isoliren können. Noch später indess zeigte Zeidler, dass Allyljodür Allylacetessigsäureäthyläther (Allylacetoncarbonsäureäthyläther) liefert. Untersuchungen, welche Vf. vor mehreren Jahren veröffentlicht hat, haben ihn in Besitz grosser Mengen von Allylbromür gebracht, und er hat deshalb die Einwirkung dieses Körpers auf die Natriumderivate des Essigäthers studirt, wobei nach Frankland und Duppa *Allyl- und Diallylacetessigsäureäthyläther* erhalten werden mussten. Der Versuch hat dies bestätigt und 4 Producte geliefert, welche genau den von den Genannten erhaltenen entsprechen. Durch eine Nebenreaction bei der Reinigung und Trennung dieser Producte entstand (durch Einwirkung von Barythydrat auf Allylacetessigsäureäthyläther) das schon von Zeidler beschriebene *Allylaceton* $CH_2(C_3H_5)—CO—CH_3$. Aus den entsprechenden Aethern konnten die Säuren im freien Zustande gewonnen werden. *Diallylessigsäure*, $CH(C_3H_5)_2—CO_2—C_2H_5$, ist eine ölige Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruche, unlöslich oder wenig löslich in Wasser; spec. Gew. 0,9578 bei 13°, Siedep. 224—226° (corr.). Sie löst sich unter Wärmeentwickelung in alkalischen Flüssigkeiten. Der Aether dieser Säure ist eine leichte angenehm riechende, bei 195° siedende Flüssigkeit. Der Dialylessigsäureäther entsteht durch Einwirkung von Allylbromür auf Natriumessigäther nach der Gleichung:

$$CHNa_2—CO_2C_2H_5 + 2C_3H_5Br = CH(C_3H_5)_2—CO_2C_2H_5 + 2NaBr.$$

Allylessigsäure, $CH_2(C_3H_5)—CO_2H$. Dieselbe ist von Zeidler entdeckt, welcher sie durch Einwirkung von Allylacetessigsäureäthyläther auf Natriumäthylat erhielt. Diejenige, welche Vf. bei seinen Reactionen erhielt, besitzt alle von Zeidler angegebenen Eigenschaften. Das Bariumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt sehr schön. Die Beschreibung des Mono- und Diallylacetessigsäureäthyläthers sowie des Allylacetons wird der Gegenstand einer nächst folgenden Mittheilung sein. (C. r. **84**. 1233.)

Krestownikoff, *Oxydation des salzsauren Akroleins durch Salpetersäure.* Hierbei entsteht β-Chlorpropionsäure. Das Akrolein ist daher nichts Anderes als der dieser Säure entsprechende Aldehyd. Vf. hofft, diese Säure werde sich als ein vortheilhaftes Material zur Darstellung der Akrylsäure, welche er hinsichtlich ihrer Polymerisationsfähigkeit studiren will, erweisen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1104.)

G. Gustavson, *Neue Bromirungsmethode aromatischer Kohlenstoffe.* Forts. von S. 453. *Cymol* (Siedep. 174—175°) zerfällt, wenn es zu überschüssigem Brom, in welchem etwas Aluminiumbromid gelöst ist, bei 0° hinzugesetzt wird, gemäss der Gleichung:

$$C_{10}H_{14} + 5Br_2 = C_3H_7Br + C_7H_3Br_5 + 4HBr$$

in Pentabromtoluol (krystallisirt aus warmem Benzol in langen, elastischen Nadeln; schmilzt bei 282—283° und sublimirt in krystallinischen Formen, welche denen des C_6Br_6 sehr ähneln) und *Isopropylbromür*. Die Reaction verläuft quantitativ* und kann, nach der Ansicht des Vf's., auf zweierlei Weise interpretirt werden. Setzt man voraus, dass das zu diesen Untersuchungen dienende Cymol Isopropyltoluol ist, so wird sein Zerfallen in Pentabromtoluol und Isopropylbromür leicht begreiflich. Wenn man aber der sehr verbreiteten Ansicht über die Structur des Cymols, nach welcher dasselbe die Primärpropylverbindung sein soll, beipflichtet, so kann der Zersetzungsprocess durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$C_{10}H_{14} + 5Br_2 = C_6H_3Br_5 + C_3H_6 + 5HBr$$
$$C_3H_6 + HBr = C_3H_7Br.$$

Diese letzte Auffassungsweise stützt sich zwar auf einige Analogien, nämlich auf die Zersetzung des Pentachlorthymols durch Hitze in Propylen und eine Verbindung von der Zusammensetzung des Tetrachlorkresols und des Thymols beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, in Propylen und den Phosphorsäureester des Metakresols, aber es muss darauf Rücksicht genommen werden, dass, während diese Zersetzungsprocesse bei hoher Temperatur vor sich gehen, die Entstehung von Pentabromtoluol und Isopropylbromür aus Cymol bei 0° Statt findet und dass dabei $C_3H_6Br_2$ nicht gebildet wird, obwohl freies Brom zugegen ist. Vf. hofft durch weiteres Studium die besprochene Reaction aufzuklären und spricht die Absicht aus, Terpene und Cymole verschiedenen Ursprunges der Einwirkung des Broms mit Aluminiumbromid zu unterwerfen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1101.)

H. Weidel und **M. Gruber**, Ueber die *Einwirkung von Brom auf das Triamidophenol* bei Gegenwart von Wasser. Die Vff. erhielten dabei zwei wohlcharakterisirte Verbindungen, die sie *Bromdichromazin* und *Bromdichroinsäure* nennen und aus denen sie durch weitere Einwirkung von Brom das bisher nicht bekannte *Hexabromaceton* darstellten. Die Constitution des letzteren wurde durch verschiedene Zersetzungen ermittelt. Durch Einwirkung von Ammoniak auf dasselbe erhielten sie einen neuen Körper, das *Tribromacetamid*, bei

---

* 7 Grm. Cymol mit 70 Grm. Br behandelt, lieferten 24,8 Pentabromtoluol (die Theorie verlangt 25,3 Grm.) und 4 Grm. C_3H_7Br (Theorie 6,4); 8 Grm. Cymol zu 60 Grm. Br hinzugesetzt, gaben 27,5 (statt 29) Pentabromtoluol und 4,5 (statt 7,5) Isopropylbromür.

der Reduction mit Natriumamalgam Isopropylalkohol. (Wien. Anz. 1877. 117; Ber. Chem. Ges. **10.** 1137.)

L. Calderon, Ueber die *Eigenschaften des Resorcins.* In dieser Arbeit (eine Forts. von S. 389) beschreibt Vf. Versuche zur Bestimmung des Molecularvolumens dieser Verbindung. (C. r. **84.** 1164.)

Dale und **Schorlemmer,** *Umwandlung des Aurins in Rosanilin.* Seit ihrer letzten Mittheilung über diesen Gegenstand (S. 467) haben die Vff. die Spectren der Chlorwasserstoffverbindungen ihrer Base und des Rosanilins verglichen und dieselben identisch gefunden. Sie haben ferner ihre Base in Hofmann's Violet, Anilinblau und Anilingrün umgewandelt. Wird Aurin mit alkohol. Ammoniak einige Tage lang auf 150° erhitzt, so geht das zuerst entstandene Rosanilin in Leukanilin über. Eine ähnliche Reaction findet bei der Darstellung des Rosanilin aus Aurin nicht Statt, weil das Rosanilin leicht durch 20stündiges Erhitzen von Aurin in wässerigem Ammoniak auf 120° entsteht. Wenn die Temperatur auf 180 bis 200° gesteigert wird, so entstehen andere farblose Körper. (Chem. N. **35.** 250; Ber. Chem. Ges. **10.** 1123.)

Rich. Schultz, Ueber drei *Dichlorbenzoësäuren und einige Derivate des Trichlortoluols.* (Ann. Chem. **187.** 260.)

A. Ladenburg, *Condensationsvorgänge in der Orthoreihe.* 2. Mitth. (Vgl. 1876. 820.) *Toluylendiamin und Ameisensäure.* Gleiche Theile beider miteinander gemischt u. destillirt geben zuletzt ein Oel, welches krystallinisch erstarrt, sich leicht in Salzsäure löst und durch NH_3 wieder ausgeschieden wird. Es ist eine Base von der Formel $C_6H_6H_2$ und entsteht nach der Gleichung:

$$C_7H_6(NH_2)_2 + CH_2O_2 = C_7H_6N_2H.CH + 2H_2O.$$

Demnach ist es *Methenyltoluylendiamin.* Schmelzp. 98—101°. — *Orthoamidophenol und Ameisensäure* geben, ebenso behandelt, *Methenylamidophenol*, C_7H_5NO, nach der Gleichung:

$$C_6H_4NH_2.OH + CH_2O_2 = C_7H_5NO + 2H_2O.$$

Dasselbe krystallisirt in wohl ausgebildeten monoklinen Prismen, schmilzt bei 30,5° und siedet bei 182,5°. — *Amidophenol und Oxalsäure.* Diese Versuche haben noch zu keinem bestimmten Resultate geführt. — *Orthotoluylendiamin und Phtalsäureanhydrid.* 2 Thle. des letzteren mit 1 Thl. des ersteren geben *Diphtalyltoluylendiamin*, $C_7H_6(NC_8H_4O_3)_2$, welches dem von Laurent und Gerhardt entdeckten Phtalanil, $C_6H_5NC_8H_4O_2$, entspricht. Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und schmilzt über 270°. — *Orthotoluylendiamin und Bittermandelöl.* 1 Thl. des ersteren mit 2 Thln. des letzteren geben *Dibenzyltoluylendiamin*, $C_7H_6(N{=}C_7H_6)_2$, nach der Gleichung:

$$C_7H_6\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2C_7H_6O = C_7H_6\begin{matrix}N{=}C_7H_6\\N{=}C_7H_6\end{matrix} + 2H_2O.$$

Dasselbe krystallisirt in glänzenden Prismen, ist in Alkohol leicht löslich, schmilzt zwischen 188 und 191°, ist in verdünnten Säuren nicht leicht löslich. — Auch andere Aldehyde (Salicylaldehyd) scheinen mit dem Toluyldiamin ähnliche Körper zu liefern. — *Condensationsproducte des Orthotoluidins.* Werden wässerige Lösungen von salzsaurem Orthotoluidin mit Eisenchlorid stehen gelassen, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit blaue Flocken ab, die mehr und mehr zunehmen. Nach 24stündigem Stehen wurden dieselben von der Flüssigkeit durch Filtriren getrennt und mit heisser verdünnter Salzsäure so lange gewaschen, bis keine Eisenreaction im Waschwasser mehr nachzuweisen war, alsdann wurde zunächst mit verdünnter Sodalösung und schliesslich mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen. Der Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein violetblaues Pulver dar, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Aether etc. so gut wie unlöslich ist. Dasselbe enthält kein Chlor und hinterlässt beim Verbrennen Spuren (etwa 0,5 p. c.) von Asche. Durch Salzsäure geht die blaue Farbe in eine grünliche über, was wahrscheinlich mit der Aufnahme von Salzsäure zusammenhängt. Der Zusatz von sehr verdünnten Sodalösungen oder Behandlung mit heissem Wasser stellen die blaue Farbe des Körpers wieder her. Ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für den Körper und zwar bis jetzt das einzige ist Anilin. Er löst sich darin sehr leicht mit sehr schöner kornblumenblauer Farbe auf, wenige Tropfen dieser Lösung genügen, grosse Mengen von Alkohol blau zu färben. Der Körper ist ein Farbstoff, mit dem man auf Baumwolle und Seide blaue Töne hervorrufen kann. Die genannten Eigenschaften nähern das *Toluidinblau*, wie Vf. den Körper vorläufig bezeichnet, dem Indigoblau, von dem er sich jedoch sonst wesentlich unterscheidet. Zunächst ist er nicht unzersetzt flüchtig, dann hat man damit bisher keine Küpe, d. h. kein farbloses lösliches, an der Luft blau werdendes Reductionsproduct erhalten können. Auch gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Toluidinblau wesentlich anders denn Indigo. Allerdings löst es sich darin bei gelindem und längerem Erwärmen mit blauer Farbe auf und man erhält beim Eingiessen in Wasser eine blaue Lösung, die jedoch an der Luft alsbald wieder farblos wird. Die Zusammensetzung des Toluidinblaues konnte noch nicht genau festgestellt werden. Vf. hat nun dieselbe Reaction auch mit Derivaten des Orthotoluidins versucht,

und zwar zunächst mit *Formoorthotoluid*, $C_7H_7NH.CHO$, welches durch Erhitzen von Orthotoluidin mit Ameisensäure dargestellt wurde. Dasselbe ist krystallinisch, schmilzt bei 56,5 bis 57,5°, siedet bei 288° und giebt mit Phosphorsäureanhydrid destillirt Orthotoluidin; ebenso beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 300°, doch entsteht hierbei noch eine andere Verbindung C_8H_9N nach der Gleichung

$$2C_7H_7NH.CHO = CO_2 + C_7H_7NH_2 + C_8H_9N.$$

Dieser Körper, C_8H_9N, steht vielleicht in der Mitte zwischen dem Methylorthotoluidin und dem Indol. Was nun das Verhalten dieser Derivate zu Eisenchlorid betrifft, so ist das Formotoluid dem Toluidin sehr ähnlich, während der Körper C_8H_9N in der Kälte nur langsam verändert wird. Endlich hat Vf. auch noch das Verhalten von salzsaurem Orthoamidoäthylbenzol gegen Eisenchlorid untersucht und gefunden, dass dabei ein violettes Pulver entsteht, welches sich in Anilin beim Erhitzen mit blauer Farbe löst. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1123.)

A. Cahours, Untersuchungen über die *substituirten Eugenole.* Bei seinen früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand, welche S. 195 citirt sind, erwähnt Vf. auch der *Methylpropylprotocatechusäure*, welche sich durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Propyleugenol bildet. Wenn man dieselbe mit Salpetersäure (von 1,36 spec. Gew.) erhitzt, so löst sie sich unter Entwickelung reichlicher Mengen rother Dämpfe. Fügt man nach dem Aufhören der letzteren Wasser hinzu, so scheiden sich gelbe krystallinische Flocken ab, die in kaltem Wasser unlöslich, in heissem etwas löslich sind und sich nur theilweise in Ammoniak oder in verdünnter Kalilauge lösen. Der in Alkalien unlösliche Theil löst sich in heissem Alkohol und scheidet sich beim Abkühlen daraus in Form perlmutterglänzender Krystallblättchen ab, deren hellgelbe Farbe an die des Schwefels erinnert. Dieses Product ist vollkommen neutral und scheint ein *Nitroderivat des Methylpropylprotocatechins* zu sein. Mit Zinn und Salzsäure behandelt löst sich dasselbe langsam u. durch Abdampfen der Lösung erhält man eine in Nadeln krystallisirte Substanz, welche mit Kalilauge Zinnoxyd und eine an der Luft rothbraun werdende organische Substanz giebt. Durch Salzs. wird diese mit rother Farbe gelöst und aus der Lösung durch Ammoniak in braunen Flocken gefällt. — Der Theil, welcher sich in der alkalischen Flüssigkeit löst, kann durch Salzsäure in gelben Flocken abgeschieden werden. Diese lösen sich in heissem Wasser und scheiden sich daraus in Form kleiner hellgelber glänzender Prismen wieder ab. Dieses Product ist wahrscheinlich *Mononitromethylpropylprotocatechusäure.* Wenn die Methylpropylprotocatechusäure über einem Gemenge von Sand und gepulvertem Baryt destillirt wird, so erhält man ein aromatisch riechendes, bei 240—245° siedendes Oel, dessen Analyse mit dem *Methylpropylprotocatechin* übereinstimmende Resultate gab. — Das *Aethyleneugenol,* welches durch gegenseitige Einwirkung von Aethylendibromid und Eugenolkalium entsteht, wird durch Kaliumpermanganat in derselben Weise wie das Methyl- und Aethyleugenol angegriffen; hierbei bildet sich das Kaliumsalz einer Säure, welche Vf. *Aethylendimethylprotocatechusäure* nennt. Ihre Entstehung erklärt sich, wenn man annimmt, dass in dem Molekül des Aethyleneugenols die beiden Gruppen C_6H_5 durch 2 Atome Carboxyl ersetzt sind. Sie würde die Formel $C_{36}H_{18}O_{16} = C_{12}H_3\left\{\begin{matrix} C_2H_3O_2, O_2H_3O_2 \\ O_2H_4O, OH_4O_2 \\ O_2O_4H_4O_2 \end{matrix}\right\}H_3O_{12}$ haben. Mit Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. entwickeln sich rothe Dämpfe und beim Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich durchsichtige hellgelbe Krystalle ab. Mit einem Gemenge von Sand u. Baryt destillirt giebt sie ein hellgelbes aromatisch riechendes Oel. — PCl_5 wirkt auf das Aethyleneugenol energisch ein. Es entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff und in der Vorlage condensirt sich Phosphortrichlorid gemengt mit etwas Oxychlorid. Nach Beendigung der Einwirkung erschöpft man den Rückstand in der Retorte mit siedendem Wasser und erhält schliesslich eine schwach gefärbte, in der Kälte leicht zerreibliche Substanz, welche bei gelinder Wärme erweicht und sich zu sehr feinen Fäden ausziehen lässt. Sie ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und setzt sich daraus beim Abkühlen in kleinen Warzen ab. In Aether löst sie sich reichlicher, giebt aber beim Verdunsten nur einen amorphen Rückstand. Die Substanz konnte nicht im Zustande genügender Reinheit erhalten werden, doch machen es mehrere Analysen wahrscheinlich, dass sie ein Substitutionsproduct des Aethyleneugenols ist. — Da das Aethylenbromür mit Eugenolkalium eine sehr glatte Reaction giebt, so versuchte Vf. durch Einwirkung von Methylenjodür, resp. Trimethylendibromür (Reboul) auf dasselbe das niedere, resp. höhere Homologe jenes Reactionsproductes zu erhalten. Letzteres gelang in der That. Durch Erhitzen von 50 Grm. Trimethylendibromid auf eine äquivalente Menge von Kaliumeugenol u. Alkohol in geschlossenen Gefässen wurde unter Abscheidung von Bromkalium eine schön krystallisirende Substanz erhalten, welche im Aeusseren grosse Aehnlichkeit mit dem Aethyleneugenol besass u. bei der Analyse Zahlen gab, die mit der Formel $C_{46}H_{28}O_8 = C_{12}H_3\left\{\begin{matrix} C_2H_3O_2O_2H_3O_2 \\ C_6H_5H_5C_6 \\ O_2\text{-}C_6H_6\text{-}O_2 \end{matrix}\right\}H_3O_{12}$ übereinstimmten.

Diese Verbindung ist also das nächst höhere Homologe des Aethyleneugenols: nämlich das *Propyleneugenol*. Mit Kaliumpermanganat giebt dasselbe eine Säure, welche Verf. *Propylendimethylprotocatechusäure* nennt, $C_{35}H_{20}O_{16}$. Es sind noch zwei andere Verbindungen von der Formel des Trimethylendibromides bekannt, nämlich das Methylbromacetol und das Propylenbromür, die aber in ihrer Constitution von jenem abweichen. Von diesen beiden hat Vf. das letztere auf Eugenolkalium einwirken lassen und ein Product erhalten, welches in seiner Krystallform verschieden von dem Propyleneugenol ist. Da es aber dieselbe Zusammensetzung, $C_{46}H_{28}O_8$, besitzt, so ist es jedenfalls ein Isomeres des letzteren. (C. r. **84**. 1195.)

Paternò und **Oglialoro**, Neue Untersuchungen über das *Pikrotoxin*. (Vergl. S. 167.) Die Vff. liessen auf in Aether vertheiltes Pikrotoxin Brom einwirken, bis die Flüssigkeit sich auch nach längerem Erwärmen nicht entfärbte. Es entsteht ein gelbliches Pulver, welches sich in heissem Alkohol löst und beim Erkalten der Lösung eine bromhaltige Substanz auskrystallisiren lässt, welche oberhalb 240° sich ohne zu schmelzen zersetzt u. deren Zusammensetzung der Formel $C_{15}H_{15}BrO_6$ (mit 21,5 p. c. Br) entspricht. In heissem Wasser ist dieser Körper fast unlöslich. — Der im Alkohol gelöst bleibende und auch in kochendem Wasser lösliche Körper schmilzt unter Zersetzung bei 246—248°, hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_7$ und besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure. Giebt man statt der früher (a. a. O.) von den Vffn. für das *Pikrotoxid* vorgeschlagenen Formel demselben nunmehr die Formel $C_{15}H_{16}O_6$, so hat man für Brompikrotoxid $C_{15}H_{15}BrO_6$ und für Pikrotoxidhydrat $C_{15}H_{16}O_6,H_2O$, entsprechend den beiden oben beschriebenen Verbindungen. Lässt man Pikrotoxidhydrat eine Stunde lang mit Acetylchlorür kochen, so entweicht Chlorwasserstoff, und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chlorürs bleibt eine harzige Masse, welche mit kochendem Alkohol behandelt, eine Substanz von den Eigenschaften des Pikrotoxids zurücklässt, während aus der Lösung beim Erkalten glänzende Blättchen eines bei 202° schmelzenden Diacetylderivates des Pikrotoxidhydrates, $C_{15}H_{16}(C_2H_3O)_2O_7$, auskrystallisiren. Die bei der Bereitung des Pikrotoxids, mittels Einwirkung von Salzsäure auf in Aether suspendirtes Pikrotoxin, in der ätherischen Lösung verbleibende Substanz scheint ebenfalls Pikrotoxidhydrat zu sein. Bei Einwirkung von Brom auf eine heiss gesättigte wässerige Pikrotoxinlösung entstehen dieselben zwei Producte, welche aus der Suspension in Aether erhalten wurden. Aus der vom ausgeschiedenen Bromderivate heiss abfiltrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten das Pikrotoxidhydrat. (Gazz. Chim. Ital. **7**. 193; Ber. Chem. Ges. **10**. 1100.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Paternò und **Oglialoro**, Ueber eine *neue Säure aus Lecanora atra*. Dieselbe wurde durch Extraction mit Chloroform gewonnen, hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_8$ und wird von den Vffn. *Atranorsäure* genannt. Sie reagirt nicht auf Lackmus, verbindet sich aber mit Alkalien zu leicht löslichen gelben Salzen, deren Lösungen sich beim Erhitzen unter Zersetzung braun färben. (Gazz. Chim. Ital. **7**. 169; Ber. Chem. Ges. **10**. 1100.)

H. Ritthausen, Ueber das *Vorkommen eines vom Milchzucker verschiedenen Kohlenhydrates in der Milch*. Dasselbe wurde nur in sehr geringer Menge erhalten, doch ist Vf. im Stande, im Allgemeinen wenigstens die Natur der Substanz auf Grund einiger Reactionen anzugeben. Sie löst sich in wenig Wasser leicht auf; die Lösung giebt mit einer geringen Menge Kupferlösung und Kali die bekannte blaue Flüssigkeit und bei längerem Kochen eine geringe Reduction von Kupferoxydul; wird sie zuvor mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht, so tritt schon bei geringem Erwärmen eine beträchtliche Reduction ein; beim Kochen mit Wismuthnitrat u. Kali wurde niemals Reduction durch Graufärbung beobachtet und zeigte die Farbe des Wismuthoxydes nicht die geringste Veränderung. Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung Flocken, während ein Theil der Substanz gelöst zu bleiben scheint. Beim Verdunsten in der Wärme bleibt ein gummiartiger klebriger Rückstand, ebenso beim Verdunsten über Schwefelsäure oder an der Luft, wobei sich jedoch auch körnige, nicht krystallinische Gebilde abscheiden. Diese Reactionen beweisen, dass die Substanz nicht identisch ist mit Milchzucker und nicht für solchen angesehen werden kann. (J. pr. Chem. [N. F] **15**. 348.)

Ed. Hirschsohn, Beiträge zur *Chemie der wichtigeren Gummiharze, Harze und Balsame*. (Arch. Pharm. [3] **10**. 481; C.-Bl 1877. 182.)

7. Analytische Chemie.

O. Binder, *Verunreinigung der käuflichen Oxalsäure*. Vf. fand, dass die käufliche Oxalsäure, die er zu seinen Analysen benutzte, schwefelsäurehaltig war. (Ztschr. anal. Ch. **16**. 334.)

E. Luck, Ein *neuer Indicator zur Titrirung von Alkalien und Säuren*. Als solchen empfiehlt Vf. das Phenolphtaleïn, welches man sich leicht durch Erhitzen von Phenol mit

Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure darstellen kann. Dasselbe geht in verdünnter wässeriger oder angesäuerter Lösung von vollkommenster Farblosigkeit durch den geringsten Ueberschuss von Alkali in intensives Purpurroth über. Vf. löst 1 Thl. Phenolphtalein in 30 Thln. Sprit auf und setzt der zu titrirenden Flüssigkeit (ca. 80—100 C.-C.) 1 (höchstens 2) Tropfen dieser Lösung hinzu. Ist die Flüssigkeit sauer, so opalescirt sie zuerst, klärt sich aber beim Umrühren vollkommen. Ein kleinster Tropfen von Normallauge oder Säure, wie er aus einer gut construirten Bürette auströpfelt, ist mehr als hinreichend, um in obigem Flüssigkeitsquantum den Uebergang aus der neutralen in die alkalische Reaction oder umgekehrt anzuzeigen. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 332.)

Coquillon, Ueber das *Grisumeter* (Grisoumètre), einen Apparat, um in den Gruben den Gehalt der Luft an Grubengas zu bestimmen. Dieser Apparat ist in 2 Formen construirt. Mit der ersteren kann man den Gehalt der Luft an Kohlenwasserstoff in der Grube selbst bestimmen; die andere befindet sich in dem Zimmer des Ingenieurs u. dient dazu, die erstere zu controliren, indem man damit die an verschiedenen Punkten des verdächtigen Ortes gesammelten Gase analysirt. Beide Apparate beruhen darauf, dass eine glühende Palladiumspirale explosive Gasgemenge vollständig, aber ohne Explosion, verbrennt. (C. r. **84**. 458.)

H. Weidel und **M. v. Schmidt**, Ueber eine Modification der *Schwefelbestimmung* von Sauer. Nach dieser modificirten Methode wird unter Vermittelung von Platinmohr eine vollständige Oxydation der organischen schwefelhaltigen Substanzen erzielt und bei Salzen von Sulphosäuren durch Anwendung von Borsäure eine Schwefelbestimmung im Glührückstande unnöthig gemacht. (Wien. Anz. 1877. 117; Ber. Chem. Ges. **10**. 1131.)

E. Heintz, Ueber *Cacao- und Chocoladeuntersuchungen*. Die Untersuchung hat sich auf mikroskopische Besichtigung, Bestimmung und Untersuchung der Asche, des Fettes, des Zuckers und der Stärke zu erstrecken. Das mikroskopische Bild der reinen Cacaobohne ohne Schale und Keim, also der Lappen, ist weder durch Beschreibung noch durch schwarze Abbildung wiederzugeben, es ist daher nothwendig, dass man aus sicherer Quelle reine Bohnen bezieht, selbst röstet und aus ihnen Präparate zur Vergleichung darstellt. Die reinen Bohnenlappen haben keine Spiralgefässe, dagegen zeigen sie Stärkezellen und hellgelb gefärbte Zellen in reichlicher Menge. Je mehr dieser Zellen vorhanden, desto besser ist die Cacao. Die Schalen der Bohnen enthalten viele Spiralgefässe, eine Anzahl fast dunkelroth gefärbter Zellen, aber keine Stärke. Beim Rösten werden die Spiralgefässe so brüchig und trocken, dass sie beim weiteren Verarbeiten grösstentheils zertrümmert werden, indess wird man bei fleissigem Suchen ihre Anwesenheit immer entdecken können. Ein Zusatz von Schalen zur Cacaomasse oder Chocolade ist als Fälschung anzusehen. Das Gewicht der Schalen im Verhältniss zu den Lappen beträgt 8 bis 18 p. c., den höchsten Gehalt an Schale zeigt die Caracas-Cacao, da dieselbe mit Ocker gefärbt ist. Wird eine Bohne mit der Schale verarbeitet, so ist eine Fälschung von durchschnittlich 10 p. c. vorhanden. Die Bestimmung der Asche, sowie das Aussehen und Verhalten derselben ist ein wichtiges Kriterium. Die Asche von reiner Cacao oder Chocolade ist weiss bis hellgrau gefärbt, die Asche der Schalen ist gelb bis braun, die erstere löst sich leicht und vollständig in verdünnter Salzsäure auf und giebt mit Ammoniak einen rein weissen Niederschlag, die letztere hinterlässt beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure einen Rückstand von kieselsauren Verbindungen, die Lösung giebt mit Ammoniak einen gelblich gefärbten Niederschlag. Quantitative Aschenbestimmungen ergaben für lufttrockene Substanz: Caracas 2,6 und 4,0 p. c., Caracas Portocaballo 3,0 p. c., Guajaquil 0,8 und 3,0 p. c., Soconusco 2,7 p. c., Surinam 1,8 p. c., Trinidad 2,5 und 2,8 p. c. Asche. Durch Zusatz fremden Fettes und Stärke wird der Aschengehalt beträchtlich vermindert; es ist also hierauf Rücksicht zu nehmen. Ebenso darf auf der anderen Seite eine gute Cacao in Form von Cacaomasse nicht mehr wie 3—4 p. c. Asche liefern. Sogenannte entölte Cacao enthält 27—37 p. c. Fett, sie darf 4—5,5 p. c. Asche geben, Chocolade darf 1,5—1,7 p. c. nicht überschreiten. Gute bis auf 35 p. c. Fett entölte Cacao gab für sich 4,5 p. c. Asche, auf Zusatz von 5 p. c. Schalen (die für sich 8,5 p. c. geben) 5,3 p. c., auf Zusatz von 10,0—5,6 p. c., mit 20,0 p. c. Schalen 5,9 p. c. Asche. Die Bestimmung des Fettes geschieht durch Ausschütteln mit billigen Lösungsmitteln (Benzin). Schmelzpunktbestimmungen behufs Untersuchung auf Verfälschung mit fremden Fetten genügen nicht. Bessere Resultate giebt die Aetherprobe. 1 Thl. Fett wird in kleine Stücke geschnitten, in eine Reagensgläschen gebracht und mit 3 Thln. Aether geschüttelt. Reines Cacaofett löst sich schon bei 11 bis 12° C. sehr bald auf, man vermeide hierbei ein Erwärmen des Gläschens durch die Hand; denn bei 18—20° C. löst sich selbst ein Fett, welches mit 20 p. c. Talg versetzt ist, leicht auf. Mit 5 bis 10 p. c. Talg versetzte Fette lösen sich anfänglich auch auf, scheiden aber nach kurzer Zeit den Talg in Form von Sternchen aus. Durch geschickte Anwendung des Aethers ist es leicht, den Talg quantitativ zu bestimmen, für die Praxis ist das erhaltene Resultat vollkommen ausreichend. Die Bestimmung des Zuckers in der Chocolade geschieht durch Auswaschen der von Fett befreiten und getrockneten Masse mit destillirtem Wasser. Ein sechsmaliges Ausziehen mit Wasser genügt, der Rückstand wird getrocknet und gewogen, der Verlust ist Zucker, doch sind 4 bis 5 p. c. abzurechnen, da so viel durch Wasser aus Cacao ausgezogen wird. Der Gehalt an Stärke ist bis jetzt nicht fest-

gestellt, die Angaben schwanken zwischen 0,5 p. c. und 18 p. c. Nach des Vf's. Meinung kann reine Cacao nicht über 1 p. c. Stärke enthalten, die mikroskopische Untersuchung sowie das geringe Aufquellen beim Sieden mit Wasser rechtfertigen diesen Schluss. Eine Bestimmung der Stärke durch Behandeln mit 1 p. c. Schwefelsäure hält er nicht für anwendbar; denn er ist der Ansicht, dass hierdurch nicht nur die wirkliche Stärke, sondern auch andere Bestandtheile der Cacao in Zucker übergeführt werden. Eine Verfälschung mit fremder Stärke ist sehr leicht durch das Mikroskop zu entdecken, die eigenthümliche Form der Cacaostärke macht diese Prüfung empfehlbar. Wie aus obigen Angaben hervorgeht, ist die Untersuchung von Cacao und Chocolade, soweit sie den praktischen Zweck verfolgt, eine Fälschung und annähernd die Menge derselben festzustellen, höchst einfach. Man zerreibe die Chocolade recht fein und trockne bei 25° C. auf flachen Porzellantellern, mische gut durch und bestimme aus ca. 1 Grm. den Aschengehalt. Dann werden 20,0 Grm. mit dem 8- bis 10fachen Gewicht Benzin sechs Stunden unter häufigem Umschütteln bei 30° C. digerirt, und das Fett, wie oben angegeben, bestimmt. Der Rückstand wird mit Wasser von höchstens 15° C. etwa 6 Mal ausgezogen, dann abfiltrirt. Der noch feuchte Rückstand (eine Spur) wird mikroskopisch untersucht, wodurch man fremde Stärke, Reste von Spiralgefässen und dunkelrothen Zellen leicht entdecken kann. Darauf wird der Rückstand mit starkem Weingeiste ausgewaschen, die ablaufende Flüssigkeit darf niemals sehr dunkel sein, sonst sind färbende Substanzen zugesetzt. Das Auswaschen mit Spiritus geschieht, um beim Trocknen die Bildung von Kleister zu vermeiden. Die wieder getrocknete Masse wird gewogen, der Verlust nach Abzug von 4 p. c. ist Zucker. Es bleibt nun noch übrig die vorhin erhaltenen Arten den angegebenen qualitativen Prüfungen zu unterwerfen. Als Fälschung der Cacao und Chocolade ist jeder Zusatz anzusehen, ausser bei letzterer Zucker und Gewürz. Zusatz von Schale ist als Fälschung aufzufassen. Wer Zusätze macht, muss solche auf der Signatur angeben, z. B. Mehlchocolade etc., widrigenfalls der Zusatz als Betrug aufzufassen ist. (Arch. Pharm. [3] **10.** 506.)

H. Ritthausen, Neue Methode zur *Analyse der Milch*. Die verdünnte Milch wird mit einer Kupfervitriollösung und einer solchen Menge Kali- oder Natronlauge versetzt, die gerade hinreicht, die angewendete Menge Kupfersalz zu zersetzen. Die Flüssigkeit darf nicht alkalisch reagiren. Hierdurch werden die Eiweisskörper niedergeschlagen und die davon abfiltrirte Flüssigkeit dient zur Bestimmung des Milchzuckers. Ausser den Eiweisskörpern enthält der Kupferniederschlag noch die gesammte Menge des Fettes, welches durch Aether ausgezogen wird und so ebenfalls bestimmt werden kann. Der entfettete und ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, gewogen und dann bis zur vollständigen Verbrennung der Proteinsubstanz geglüht. Der Gewichtsverlust ergiebt die Menge der Eiweisskörper. Zur Bestimmung des Wassers und der Salze wird eine besondere Portion Milch mit reinem geglühten Quarzsand in bekannter Weise eingetrocknet. Hieraus ergiebt sich der Wassergehalt. Endlich erhält man durch Subtraction der Porteinsubstanz, des Fettes und der Trockensubstanz die Menge der Salze. Vf. giebt eine genaue Beschreibung der Methode und zeigt durch Belege, dass man dadurch sehr zuverlässige Resultate erhält. (J. pr. Chem. [N. F.] **15.** 329.)

N. Sokoloff, *Nachweis von Giften in Leichentheilen*. Vf. hat beobachtet, dass bei der Oxydation der Körpertheile auf nassem Wege die organischen Substanzen nicht vollständig zerstört werden und einen Theil des gesuchten Giftes zurückhalten. Deshalb sei es bei quantitativen Giftbestimmungen in Vergiftungsfällen rathsam, nach dem Behandeln der Eingeweide mit ClO_3K und HCl die Flüssigkeit einzudampfen und den trockenen Rückstand mit Salpeter oder ClO_3K vorsichtig zu glühen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1105.)

8. Technische Chemie.

Ferd. Hurter, Beitrag zur *Technologie des Chlorkalkes*. (Pol. J. **224.** 424.)

W. Siemens, Bemerkungen über *Eisen und Stahl*. (D. Ind.-Ztg. 1877. 205.)

C. Bischof, Untersuchung von zwei zu Znaim (Mähren) vorkommenden *Kaolinen*. (Pol. J. **224.** 434.)

C. Heumann, *Hochsiedendes Petroleum als Leuchtmaterial, und die Feuergefährlichkeit der Petroleumsorten des Handels*. (Pol. Journ. **224.** 408.)

Atome und Aequivalente,

Antwort an Ad. Wurtz

von

Berthelot.

In seiner letzten Abhandlung (S. 473) hat Vf. zu zeigen versucht, dass es vorzuziehen ist, die Gesetze der Chemie auf durch das Experiment festzustellende Relationen, wie Dampfdichten und Aequivalente, zu gründen, anstatt ihnen durch bildliche Vorstellungen, wie Molekül und Atom, Ausdruck zu geben. Die allgemeine Seite der Frage scheint in Bezug auf diesen Punkt erschöpft.

Vf. hält es nicht für nöthig, sich bei den von Wurtz citirten speciellen Thatsachen aufzuhalten. Die meisten der daran geknüpften Entwickelungen würden sich leicht in die Sprache der Aequivalentlehre übersetzen lassen. Er will hiervon nur die Erklärungen ausnehmen, welche sich auf die Wärmeentwickelung bei der Elektrolyse der Metallsalze durch den Uebergang der Körper aus dem nascirenden in den gewöhnlichen Zustand beziehen. Dass diese Wärme auf die reciproke Bindung der nascirenden Metallatome zurückzuführen sei, ist eine allzu anfechtbare Conjectur, als dass sie in die vorliegende Discussion mit hineingetragen werden dürfte. Zudem erklärt diese Annahme nicht die Bildung des Ozons, welches in Wahrheit nur durch eine Condensation des Sauerstoffes, die mit Wärmeabsorption verbunden ist, entsteht, während dieser Process nach der Annahme von Wurtz von Wärmeentwickelung begleitet sein müsste.

In Bezug auf das Gesetz von Dulong und Petit hebt Vf. nochmals hervor, dass dasselbe in aller Strenge nur für die einfachen Körper in vollkommenem Gaszustande, wie Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, Gültigkeit hat. Diese Gase haben für gleiche Volumen gleiche spec. Wärmen, unabhängig von Temperatur und Druck. Daraus folgt, dass die Beziehungen zwischen den aus den spec. Wärmen der einfachen Gase abgeleiteten Atomgewichten dieselben sind, wie die aus den Gasdichten abgeleiteten. Die mechanische Wärmetheorie erklärt diese Identität der Beziehungen, indem sie lehrt, dass eine gleiche Menge Wärme zugleich einer gleichen Zunahme der lebendigen Kraft in den einfachen Gasen und einer gleichen Zunahme der Temperatur entspricht. Das Gesetz von Dulong und Petit erscheint deshalb als ein Naturgesetz, welches aller Wahrscheinlichkeit nach auf alle einfachen Gase innerhalb der Grenzen, wo diese dem Mariotte'schen Gesetze folgen oder wo sie denselben Ausdehnungscoëfficienten haben, anwendbar ist. Was die Atomgewichte dieser Gase betrifft, so giebt das Dulong'sche Gesetz im Uebrigen keinen Anhaltepunkt zur Unterscheidung derselben von denen, welche sich aus dem Gesetze der Dampfdichten ergeben.

Aber die Relationen, welche zwischen den spec. Wärmen der festen Elemente bestehen, sind weit unklarer, weil die Wärme in solchen Körpern nicht einzig und allein moleculare Arbeiten leistet, welche für gleiche Volumen aller festen Körper dieselben sind, wie es bei den Gasen der Fall ist. Es kommen noch andere Arbeiten hinzu, welche für die einzelnen Körper verschieden sind, besonders wenn man Elemente miteinander vergleicht, deren physikalische Eigenschaften unähnlich sind. Zwischen der spec. Atomwärme des Platins bei 0^0 (6,34) und der des Zinks (5,75) oder des Bleies (5,91) besteht schon ein Unterschied von $^1/_{10}$, und diese Abweichungen werden noch weit grösser, wenn man die spec. Wärmen bei 300^0 vergleicht. Denn bei dieser Temperatur ist die Atomwärme des Platins 7,0, die des Zinks 7,6 und die des Bleies 8,3. Die Differenz ist also beinahe doppelt so gross geworden. Wie würde sich die Sache gestalten, wenn wir die Bestimmungen bis gegen 1000^0 fortsetzen könnten?

Zwischen den Atomwärmen der Metalloide bestehen aber noch weit grössere Unterschiede. Dieselben sind für Phosphor 5,27 (zwischen +10 u. —78° Regnault), für Schwefel 5,22 (Kopp), für Jod 6,9 (Regnault). Hier betragen die Differenzen schon $^1/_3$ der beobachteten Werthe, und wenn sie noch etwas grösser wären, so würde man schon in Ungewissheit über die Grösse des zu wählenden Atomgewichtes gerathen.

Von Bor, Silicium und Kohlenstoff will Vf. nicht weiter reden; man weiss seit langer Zeit, welche bedeutende Verschiedenheiten die spec. Wärmen dieser Elemente zeigen. Die Untersuchungen von Weber haben neuerlich dargethan, dass diese Abweichungen um so grösser werden, je niedriger die Temperatur ist; für Diamant z. B. fand der Genannte: bei +10° 1,35, bei —10° 0,91, bei —50° 0,76; für Graphit bei +10° 1,92, bei —50° 1,37.

Man sieht, wie bedeutend diese Zahlen von der für die meisten übrigen Elemente nahezu geltenden (6,0) abweichen. Regnault hegte die Ansicht, dass die spec. Wärmen der festen Elemente mehr und mehr miteinander vergleichbar werden, je niedriger die Temperatur ist. Für den Kohlenstoff ist dies wenigstens nach den obigen Thatsachen nicht der Fall. Nun hat Weber allerdings bei 1000° für den Diamant +5,50 und für den Graphit +5,60 gefunden; aber wenn diese Zahlen die Atomwärmen des Kohlenstoffes denen der Metalle für 0° nahe bringen, so ist der Unterschied schon grösser, wenn man die letzteren bei 300° bestimmt (Platin 7,0, Zink 7,6, Blei 8,3). Bei 1000° dürften vielleicht die Unterschiede ebenso gross werden als die bei 0° beobachteten.

Soll man demnach nicht annehmen müssen, dass für den Kohlenstoff die Atomgewichte im Verhältnisse der Zahlen 1, 2 u. 7, für das Blei nahezu wie 2 und 3 schwanken, je nachdem man die Bestimmungen der spec. Wärme bei verschiedenen Temperaturen ausführt?

Vf. kommt deshalb immer wieder darauf zurück, dass das genannte Gesetz nur für gasförmige Elemente Gültigkeit hat, bei welchen die Wirkung der Wärme immer dieselbe ist. Für feste Elemente dagegen verliert dieses Gesetz mehr u. mehr seine Bedeutung und ist schliesslich vielmehr nur ein Ueberbleibsel und die letzte Spur eines Gesetzes, als dass es noch den Namen eines wirklichen Gesetzes verdient. Wenn man diesen Mangel an Präcision auf die verschiedene Natur der Arbeiten zurückführt, welche durch die Wärme in den festen Körpern geleistet werden, indem die spec. Wärme eines festen Elementes aus 2 Theilen besteht, von denen der eine der für den gasförmigen Zustand geltenden constanten Zahl entspricht, während der andere die Summe der durch den festen Zustand veranlassten Arbeiten bildet, so kann man sich damit durchaus einverstanden erklären. Aber eben aus diesem Grunde erscheinen die spec. Wärmen der festen Elemente für die Bestimmung der Atomgewichte derselben ohne Bedeutung zu sein. Sie führen zu Resultaten, welche sowohl den aus den Aequivalentverhältnissen als auch den aus den Dampfdichten abgeleiteten (Quecksilber und Cadmium) widersprechen. Man wird also zwischen den drei durch die Beobachtung gegebenen Thatsachen: Aequivalente, Gasdichten und spec. Wärmen zu wählen haben, und die von den modernen Atomisten getroffene Wahl scheint weder durch ein fest begründetes physikalisches Gesetz noch durch die chemischen Reactionen berechtigt.

Die von Wurtz aufgeworfene Frage der mehrwerthigen oder mehratomigen Verbindungen ist einfacher, denn es handelt sich hier einfach um einen Sprachgebrauch. Wir bezeichnen mit diesem Namen solche Körper, von denen ein Aequivalent die Eigenschaft besitzt, sich mit mehreren Aequivalenten eines anderen Körpers zu verbinden. Wurtz hat die Theorie ihrer Reactionen in der atomistischen Sprache gegeben, und er scheint anzunehmen, dass dies eine nothwendige Consequenz ist. Allein es ist eine Täuschung, welche daraus entspringt, dass die Anhänger dieser Ausdrucksweise sich nicht die Mühe geben zu untersuchen, wie dieselben Thatsachen

in der Sprache, die sie nicht sprechen, ausgedrückt werden können und ausgedrückt worden sind.

Der Versuch lehrt, dass ein und derselbe Körper sich mit einem anderen in verschiedenen Verhältnissen verbinden kann. Zinn z. B. verbindet sich mit Sauerstoff zu Zinnoxydul und Zinnoxyd, mit Chlor zu Zinnchlorür und Zinnchlorid. Ein gewisses Gewicht Zinn ist daher in Zinnoxydul und Zinnchlorür einem Aequivalent Kalium, in Zinnoxyd und Zinnchlorid aber zwei Aeq. Kalium gleich: die elektrolytischen Versuche von Faraday stimmen mit dieser Aequivalentbezeichnung vollkommen überein.

Ebenso ist 1 Aeq. Phosphorsäure bald mit 1, bald mit 2, bald 3 Aeq. Salpetersäure gleichwerthig; ebenso das Glycerin, welches bald mit 1, bald 2, bald 3 Aeq. Alkohol gleichwerthig ist. Den hierdurch und durch die Entdeckung der Mannit- und Zuckerverbindungen in die Wissenschaft eingeführten Begriff der mehratomigen oder mehrwerthigen Alkohole hat Vf. früher in folgender Weise interpretirt. Man gehe von irgend einer Reaction des gewöhnlichen Alkoholes aus, wiederhole dieselbe 1, 2 und 3 Mal oder verbinde sie 1 oder 2 Mal mit einer anderen Reaction, oder verbinde endlich die Reactionen zu 3 u. 3, so werden alle möglichen Derivate eines solchen Alkoholes erhalten. 20jährige Erfahrungen haben seitdem diese Anschauung immer bestätigt. Die Folge hiervon ist, dass der Begriff der multiplen Aequivalente genau zu demselben Gesetze und zu denselben Voraussetzungen führt, wie der der Atomigkeit der Elemente. Die grössere Klarheit des ersteren Begriffes ist nach dem Vf. so schlagend, dass die Atomisten selbst darauf zurückgekommen sind. Wurtz spricht von einer ungleichen Valenz der einfachen oder der zusammengesetzten Körper. Valenz oder Aequivalenz ist dieselbe Idee und dasselbe Wort, und Verf. glaubt hierdurch vollkommene Uebereinstimmung constatiren zu können.

Vf. spricht schliesslich die Hoffnung aus, dass mit der Zeit auch die verworrenen Begriffe über latente Affinitäten, über den wahren Ort der Atome im Raume, über Affinitäten, welche sich gegenseitig sättigen, sei es zwischen zwei antagonistischen Atomen durch gegenseitige Bindung, sei es bei demselben zweiwerthigen Atome (Quecksilber), wieder aus der Wissenschaft verschwinden werden. Anstatt die chemischen Erscheinungen durch „imaginäre Wesen", wie Hydroxyl, Carboxyl, Sulphuryl, Carbonyl zu erklären, wird man mit der Zeit wieder das Wasser, die Ameisensäure, die Schwefelsäure, die Kohlensäure auftreten sehen, d. i. Körper, welche wirklich existiren und fähig sind chemische Reactionen einzugehen oder in Folge solcher zu entstehen. Dann wird es auch nur eine Schule in der Chemie geben, die der Gesetze und der positiven Erfahrungen, sowie es nur eine Schule in allen definitiv constituirten Wissenschaften giebt. (C. r. 84. 1269.)

Kleine Mittheilungen.

Vermehrung der Ausbeute von Kaliumcarbonat aus Melasse, von Camichel u. Henriot. Die Melassen, welche man vergähren will, werden zuvor nicht nur mit Schwefelsäure neutralisirt, sondern auch noch durch einen Ueberschuss von etwa 0,3 p. c. angesäuert. Beim Einäschern der Melasserückstände erscheint dann diese Schwefelsäure wieder als Sulphat und vermindert hierdurch in äquivalenter Menge die Ausbeute an Kaliumcarbonat. Camichel und Henriot ersetzen nun den zweiten, nur zur Ansäuerung dienenden Theil Schwefelsäure durch Kastanienbraunextract; die wirksamen Bestandtheile desselben sind Gerbsäure und Gallussäure, welche folgende Vortheile bieten: Die Gährung und Hefebildung wird hierdurch begünstigt, Albumin- und Pectinstoffe gefällt; bei der Destillation entstehen keine Schwefelsäurereste; das Material der Destillationsgefässe wird wegen des geringeren Säuregehaltes weniger angegriffen und die Ausbeute an Kaliumcarbonat gesteigert.

Vergleichende Analysen ergeben folgenden Unterschied zu Gunsten dieser Methode:

Bestandtheile	Salze von Melassen des Südens		Salze von Melassen des Nordens	
	Schwefelsäure (1873)	Kast.-Extract. (1874)	Schwefelsäure	Kast.-Extract.
Kaliumcarbonat	19,55	33,30	36,93	47,03
Kaliumsulphat	19,95	15,30	16,02	6,37
Natriumcarbonat	12,43	12,30	11,63	12,07
Chlorkalium	16,70	17,70	13,64	16,29
Rückstand	23,62	18,90	16,93	14,63
Wasser und Verlust	7,75	2,60	4,86	3,61
	100,00	100,00	100,00	100,00

(Pol. Journ. **224**. 438.)

Analyse des Sprengmittels „Diorrexin“, von J. Fels. Seit mehreren Jahren wird bei verschiedenen Eisenbahn-Bauunternehmungen, Steinbrüchen, Hafenbauten etc. ein eigenthümliches Sprengmaterial in Verwendung gebracht, welches von G. Pancera patentirt wurde und den Namen „Diorrexin“ führt. Die Erzeugung desselben geschieht in den Fabriken zu Sistiana bei Triest und zu Brunn am Steinfelde bei Wiener-Neustadt. Da dasselbe bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung noch nirgends Erwähnung fand, theilt Vf. in Nachfolgendem die Analyse dieses Sprengpulvers mit.

Eine Probe Diorrexin, 8 Monate lang in einem offenen Gefässe aufbewahrt, enthielt:

		auf Trockensubstanz ber.
Pikrinsäure	1,50	1,75
Holzkohle	6,82	7,49
Buchen-Sägespäne	9,98	10,97
Kaliumnitrat	38,93	42,78
Natriumnitrat	21,07	23,16
Schwefel	12.20	13,40
Wasser	9,00	—
Verlust	0,50	0,55

In letzterer Zeit hat sich das Diorrexin Eingang in den Kohlenwerken verschafft und ist aus vielen Sprengversuchen, welche Vf. mit diesem Materiale in den Bergwerken des Köflacher Kohlenrevieres, sowie zu Hrastnigg, Trifaill, Sagor etc. (in Steiermark) anstellte, bekannt, dass dasselbe allenthalben eine günstige Beurtheilung hinsichtlich seiner vortheilhaften Verwendung fand.

Bezüglich seiner explosiven Wirkung lässt sich als bemerkenswerth anführen, dass gleiche Vol. Diorrexin und ärarisches Sprengpulver die gleiche explosive Kraft auszuüben vermögen. Bei dem Umstande nun, dass das Diorrexin um 25 Vol.-Proc. leichter als das andere Sprengmittel ist und andererseits um $^1/_5$ weniger kostet als dieses, sind die Vorzüge des Diorrexin gegenüber dem schwarzen Sprengpulver einleuchtend. (Pol. J. **224**. 532.)

Bleioxychlorid und Bleiweis; von F. Matthey. Während sich in der Bleiweissindustrie die englische, französische u. holländische Methode noch um den Vorrang streiten, tauchen fast täglich neue Vorschläge auf, welche auf Herstellung von Anstrichfarben hinauslaufen, die mehr oder weniger rein weiss sein und gut decken sollen und in denen, sehen wir von Zinkverbindungen ab, das Blei die Hauptrolle spielt. Eine Aufzählung derjenigen Vorschläge, welche sich entweder als vollständig praktisch erwiesen haben oder nur vorübergehend benutzt worden sind, wäre nicht uninteressant, eine Vergleichung der Werthe hiernach dargestellter Producte im Interesse der Consumenten sogar recht wünschenswerth; was alle übrigen — und deren Zahl ist nicht gering — anbelangt, so beruhten sie meist auf Laboratoriumsexperimenten oder sind über das erste Versuchsstadium nicht hinausgekommen.

In Nachstendem sei ein neuerdings aufgekommenes Verfahren skizzirt, welches auch als Vorläufer eine Anzahl ähnlicher Vorschläge aufzuweisen hat und in der Hauptsache auf der Wirkung von Chlornatrium auf Bleioxyd und nachfolgender Sättigung des entstandenen Productes beruht und mit dem, als vergeblich diese Reaction zur Darstellung von Soda in grösserem Maassstabe zu benutzen versucht worden war, s. Z. sich eingehend zu beschäftigen dem Vf. Gelegenheit geboten war. Da Grossbritannien auf dasselbe Patente bereits ertheilt hat und nach denselben eine grössere Anlage ebendaselbst bereits arbeitet, so hält er sich in der Hauptsache an das in den bez. Beschreibungen Niedergelegte und sucht dasselbe nur insoweit aus eigenen Erfahrungen zu ergänzen, als dies des leichteren Verständnisses halber nothwendig erscheint. Der Patentinhaber, Edw. Milner, mischt feingemahlenes Bleioxyd mit den Chloriden von Natrium, Kalium und Ammo-

nium; das Resultat der gegenseitigen Einwirkung ist eine weisse flockige Masse, bestehend aus Bleioxydhydrat und Chlorblei und einer dem Chlorblei äquivalenten Menge kaustischem Alkali. (Diese Wirkung auf Blei zeigen übrigens auch fast alle anderen leichtlöslichen Chloride in grösserem oder geringerem Grade; es wirken z. B. Chlorbarium und Chlorcalcium auch sehr energisch, Magnesiumchlorid aber nur in geringem Grade.) In dieses Gemisch wird ein lebhafter Strom Kohlensäure eingeleitet, bis dasselbe alkalisch zu reagiren und Bleioxydhydrat und Bleichlorid oder eine Verbindung beider in ein basisches Carbonat von grosser Deckkraft umgewandelt sind, welches durch Waschen von den anhängenden Salzen zu befreien und zu trocknen ist. Als bestes Mischungsverhältniss wird folgendes angegeben: 30 bis 40 Thle Wasser, 10 Thle. Bleioxyd, 1 Thl. Chlornatrium, ohne jedoch dasselbe als feststehend zu betrachten. Theilt man diesen ganzen Vorgang in zwei Operationen und benutzt das eine Gefäss beständig zur Einwirkung von Chlornatrium auf Bleioxyd, ein zweites zur Umwandlung des gebildeten Oxychlorids in basisches Bleicarbonat, so würde man nach Beendigung der anfänglichen Reaction die Mischung am besten in einen mit luftdichtem Deckel verschlossenen Kasten fliessen lassen und darin mit einem auf beliebige Weise hergestellten Kohlensäuregas bis zu dem gewünschten Grade sättigen. Das hierzu gegebene Zusatzpatent vom Jahre 1875 corrigirt zunächst das Verhältniss des Oxyds zu dem Chlorid — als welches schliesslich nur noch das des Natriums in Betracht gezogen wird — dahin, dass man 4 Gwthle. vom ersteren mit 1 Gwthl. vom letzteren nehmen und mit 16 Thln. Wasser anrühren soll. Das Gemisch ist sodann tüchtig, und zwar ohne Unterbrechung, ca. 3 Stunden lang vermittels eines Rührwerkes durchzuarbeiten — ein Stillstehen dieses Apparates veranlasst eine solche Verdickung der Masse, dass derselbe beim Wiederbeginn der Arbeit seine Dienste versagen würde — nach welcher Zeit dasselbe wieder dünner zu werden beginnt; diese Behandlung noch $1^1/_2$ bis 2 Stunden fortgesetzt vollendet schliesslich die Reaction. Ueber die Art und Weise der Sättigung mit Kohlensäure finden wir hierin nur noch das Eine bemerkt, dass das Einleiten derselben über den früher angegebenen Punkt hinaus für die Qualität der Waare schädlich ist, insofern, als dessen Deckkraft dadurch merklich beeinträchtigt wird. Der Patentinhaber ist deshalb bemüht gewesen, ein weiteres sicheres Erkennungszeichen für den Eintritt des Moments der genügenden Sättigung aufzusuchen, und hat sich hierbei ergeben, dass eine in diesem Zeitpunkte entnommene Probe, in ein Probirglas geschüttet, dessen Wände in einer dünnen weissen Schicht mit Bleicarbonat bedecken lässt, während der Rest sich in dicken, grossen Flocken langsam am Boden niederschlägt. Ist zu viel Kohlensäure eingeleitet worden, so geschieht das Absetzen des gebildeten Bleiweisses sehr rasch und dasselbe ist körnig und krystallinisch. Nach einer Reihe von Analysen des Productes, welches sich beim Vermischen von Chlornatrium mit Bleioxyd und Digeriren bildet, zeigte dasselbe nach gründlichem Auswaschen und Trocknen bei 100° einen Gehalt von 81,20 bis 83,30 p. c. Bleioxyd; der Chlorgehalt schwankte zwischen 2,40 bis 5,55 p. c. Die Proben waren stets aus Posten von mehreren Centnern entnommen und demnach Durchschnittsmuster.

Da sowohl die Temperatur als die Concentration der Mischung nachweislich von grossem Einfluss waren, so sind auch die Probeversuche unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt worden, ohne eine constante Zusammensetzung hierfür finden zu können; während mehrfach als Resultat dieser Einwirkung die Verbindung Pb_2O_2HCl angegeben wird, erwiesen sich Chlor und Bleigehalt zu niedrig zur Annahme derselben, auf keinem Fall lässt sich dieselbe aber, sofern man die Temperatur von 60—70° — unter welchen Vf. Mangels passender Erwärmungsvorrichtungen nur arbeiten konnte — nicht überschreitet, erzeugen und man behält stets ein Gemisch dieses Oxychlorids mit Bleioxyhydrat. Wie auch die Beschreibung des Patents hinreichend erkennen lässt, ist das Quantum des zuzusetzenden Kochsalzes in gewissem Grade ohne Einfluss auf die Vollständigkeit der Reaction; zur Bildung obiger Verbindung würden 14 p. c. vom Bleioxydquantum gerade nöthig sein und hat die Praxis auch dieses Verhältniss als das passendste bestätigt; bei der gleichzeitigen Bildung von Bleioxydhydrat bleibt immerhin noch ein reichlicher die Reaction fördernder Kochsalzüberschuss. Sicherer als die im Patent angegebene Mischungsweise hat sich für den Vf. das Verfahren ergeben, Bleioxyd und eine geringere Menge Wasser zu einem dünnen Brei anzurühren, hierzu das Kochsalz in festem Zustande zuzugeben und das übrige Wasserquantum nach und nach in dem Grade zuzusetzen, als das Dickwerden der Masse es erheischt; die Dicklichkeit, in welcher dieselbe möglichst zu erhalten ist, vergleicht sich am besten mit der des Kalkmörtels, wie ihn die Maurer zum Gebrauche sich anrühren. Allzu starke Verdünnung, zumal bei niederer Temperatur, veranlasst leicht eine unvollständige Einwirkung, ein Umschlagen, insofern, als die Masse röthlich bleibt und in Folge dessen auch nur geringeres Bleiweiss ergiebt. Ausgewaschenes Oxychlorid ist von fast rein weisser Farbe, jedoch nicht wie das Pattinson'sche — ähnlich zusammengesetzte — direct zu Oelanstrichen zu benutzen. Während letzteres ein sehr weiches zinkweissähnliches Pulver darstellt, gut in Oel trocknet und ausgezeichnet deckt, lässt sich jenes, auch noch so gut getrocknet, schwer in feines Pulver verwandeln, da es sich ballt, auch körnig anfühlt, obwohl es im Wasser ein sehr leicht in Suspension bleibendes grossflockiges Gebilde darstellt. Es wirkt wegen seiner Causticität merklich auf zugesetztes Oel ein und bewirkt ähnlich den kaustischen und kohlensauren Alkalien, wenn auch in viel geringerem Grade, eine Verseifung desselben. Auch in dieser Hinsicht unterscheidet es sich von dem genau nach der Formel Pb_2O_2HCl zusammengesetzten Bleiproducte, welches — allerdings auch auf andere Weise dargestellt — als gut deckende, weisse Anstrichfarbe brauchbar ist und als solche auch im Handel befindlich sein soll. Im weiteren Verlaufe der Fabrication sind die Operationen

denen bei der Herstellung von Bleiweiss nach französischer Methode sehr ähnlich; es ist fast nur nöthig, die Unterschiede hervorzuheben, welche dadurch bedingt sind, dass man im letzteren Falle eine Lösung, im ersteren aber eine mehr oder minder dünne, breiige Masse mit Kohlensäure zu sättigen hat, die also zur Aufnahme dieses Gases eines beständigen Umrührens bedarf. Die Umsetzung in gewöhnliches Bleiweiss lässt sich, wenn man die an Blei gebundene Chlormenge als in der Verbindung Pb_2O_2HCl annimmt, folgendermaassen veranschaulichen:

$$2[Pb_2O_2HCl + CO_2] = PbCl_2 + \underbrace{2PbCO_3 + Pb(OH)_2}_{\text{(gew. Bleiweiss)}}$$

$$3(Pb(OH)_2) + 2CO_2 = \underbrace{2PbCO_3 + Pb(OH)_2}_{\text{(gew. Bleiweiss)}} + 2OH_2$$

Das sich abspaltende Bleichlorid $PbCl_2$ zersetzt sich im Momente seines Freiwerdens mit dem aus dem kaustischen durch die Saturation mit Kohlensäure gebildeten kohlensauren Natrium und dem übrigen Hydrat dieser Basis ebenfalls in gewöhnliches Bleiweiss:

$$3PbCl_2 + 2[Na_2CO_3 + NaOH] = \underbrace{2PaCO_3 + Pb(OH)_2} + 6NaCl.$$

Wie man hieraus ersieht, findet sich in den zum Auswaschen benutzten Wässern nicht nur die Menge Kochsalz wieder, welche an der Zersetzung nicht theilgenommen, sondern auch die durch Rückbildung aus dem kaustischen Natrium wiederentstandene; doch ist selbst bei methodischem Auswaschen eine Wiedergewinnung desselben nicht von grossem Vortheil. Wenn man der Thenard & Roard'schen Methode der Herstellung von Bleiweiss das Prädicat einer rationellen zuerkennen muss, so hat vielleicht auch die vorstehende Aussicht auf nähere Würdigung, sobald die z. Z. noch keineswegs überwundenen Schwierigkeiten, welche sich der Herstellung eines tadellosen Oxychlorids entgegenstellen, gehoben sein werden. (D. Ind.-Ztg. 1877. 263.)

Ueber gegypste Weine: von Griessmayer. Man setzt den gequetschten Trauben vor der Gährung Gyps zu, in der Absicht, die Farbe des Weines hierdurch intensiver zu machen, einen echt weinigen Geschmack zu erzielen, spätere Nachgährung zu verhindern und überhaupt conservirend zu wirken. Bei dieser Gelegenheit wird aus Schale und Fleisch mehr Weinstein extrahirt, als ohnedies der Fall wäre. Auf 100 Kgrm. Trauben werden 2 Kgrm. Gyps und bei nicht ganz reifen Trauben oft mehr gegeben. Der chemische Process hierbei besteht zunächst darin, dass sich der Gyps mit dem Weinsteine umsetzt, dass sich weinsaurer Kalk ausscheidet und dafür schwefelsaures Kali in Lösung geht. Das schwefelsaure Kali ist aber ein Salz, das purgirend wirkt — zumal das saure Salz, das, wie wir gleich sehen werden, entsteht. Das Gypsen ist daher ein gesundheitsschädlicher Akt und muss verboten werden. Gegypste Weine enthalten nach Chevallier 4 bis 6 Grm. Kaliumsulphat; nach Poggiale 1 bis 12 Grm. Kaliumsulphat; nach Bussy 2,75—7 Gramm Kaliumdisulphat. Frühere Verordnungen der französischen Kriegsverwaltung erlaubten in den Spitälern nur Weine mit 4 Gramm Sulphaten. Die neueste diesbezügliche Verordnung vom 16. August 1876 aber gestattet nur noch einen Gehalt von 2 Gramm Kaliumsulphat per Liter. Nach Chevallier schwankt der Normalgehalt des Weines an SO_3HO im Liter zwischen 0,109 und 0,328 Grm., was einem Gehalte von 0,194—0,583 schwefelsaurem Kali entspricht. Es entsteht nun die Frage, welche Mittel stehen zu Gebote, um gegypsten von reinem Weine zu unterscheiden, nachdem ja auch im normalen Weine schon Schwefelsäure und Kali sich vorfinden und daher eine rein qualitative Probe mit Chlorbaryum keinen beweiskräftigen Aufschluss geben kann. Wenn man den chemischen Process des Gypses ansieht, so entsteht zunächst unter Ausscheidung neutralen Calciumtartrates freie Weinsäure und neutrales Kaliumsulphat:

$$2(C_4H_5KO_6) + CaSO_4 = C_4H_4CaO_6 + K_2SO_4 + C_4H_6O_6.$$

Dann wirkt aber und theilweise wohl schon in statu nascendi die freie Säure in der Art auf das Sulphat ein, dass wieder Ditartrat und saures Kaliumsulphat entstehen:

$$K_2SO_4 + C_4H_6O_6 = KHSO_4 + C_4H_5KO_6.$$

Wird nun ein solcher Wein eingeäschert, so ist die Asche davon neutral, mit Salzsäure übergossen, entwickelt sie keine Kohlensäure, aber mit Chlorbarium entsteht aus saurer Lösung reichliche Fällung. Man kann sich den Einäscherungsprocess so vorstellen:

$$KHSO_4 + C_4H_4KO_6 + 5O = K_2SO_4 + 4CO_2 + 3H_2O.$$

Alles Kali geht an die Schwefelsäure. Wird aber gewöhnlicher reiner Wein eingeäschert, so entsteht aus der Verbrennung des Weinsteins Kaliumcarbonat, und die Asche reagirt daher alkalisch, braust, mit Säuren behandelt, auf und giebt mit Chlorbarium nur geringen Niederschlag. Man sollte daher glauben, dass aus der Reaction der Weinasche ein sicherer Schluss auf die Reinheit oder Fälschung eines Weines gezogen werden könne. Dies ist aber, wie wir gleich sehen werden, nur zur Hälfte richtig. Man muss nämlich daran denken, dass der Wein, der zum Consume gelangt, sehr häufig vorher verschnitten worden ist. Wenn nun ein gegypster Wein mit einem ungegypsten vermischt worden war, so gestaltet sich die Sache anders. In diesem Falle hat man nämlich neben dem Kaliumdisulphat einen Ueberschuss von Weinstein, so dass beim Einäschern nicht alles Kalium von der

Schwefelsäure in Beschlag genommen werden kann und der Ueberschuss als Carbonat in der Asche erscheint:

$$KHSO_4 + 3(C_4H_5KO_6) + 15O = K_2SO_4 + K_2CO_3 + 11CO_2 + 8H_2O.$$

Diese Asche reagirt daher ebenfalls alkalisch, braust mit Säuren auf und giebt mit Chlorbarium Niederschlag. Also giebt weder die Alkalinität der Asche, noch die Eigenschaft mit Salzsäure aufzubrausen, einen Beweis für die Aechtheit, aber die Neutralität u. das Nichtaufbrausen ist ein Beweis für die Fälschung! Eine für französische Verhältnisse sehr practische Bestimmungsmethode des Gypses rührt von Marty. Er löst 14,0068 Grm. krystallisirtes Chlorbarium zu einem Liter bei 15° unter Zusatz von 50 C.-C. conc. Salzsäure. ($BaCl + 2$ aq. = 122). 10 C.-C. davon entsprechen gerade 0,1 Grm. $KOSO_3$. Setzt man nun hiervon 3 C.-C. zu 50 C.-C. Wein, so werden alle im Weine normal existirenden Sulphate gefällt. Entsteht nun nach dem Filtriren durch weiteren Zusatz von Chlorbarium noch eine Fällung, so ist der Wein gefälscht. Uebrigens wird auch zu fertigem Weine öfters gebrannter Gyps gesetzt, um ihn zu klären und feuriger zu machen. Dieser Process erscheint unbedenklich, da bei dem entwickelten Alkoholgehalte des fertigen Weines fast kein Gyps in Lösung geht, wohl aber alle trübenden Substanzen sich damit niederschlagen und der Wassergehalt des Weines vermindert wird, indem der gebrannte Gyps ca. 20 p. c. Wasser chemisch und noch mehr mechanisch bindet. (Ind-Bl. 14. 249.)

Thermen in Griechenland und Kleinasien, von X. Landerer. Diese Länder bergen eine Fülle von Heilquellen, welche weit wirksamer sind als Heilkräfte, wie diejenigen Deutschlands. Es finden sich u. A. Thermen auf den Inseln Kythnos, Kimolos (Therme Argentiera), Mylos (Schwefelthermen, Dampf- und Schwefeldunst-Höhlen), Santorin (wo ringsum mehrere aus dem Meere aufgetauchte Inseln das Wasser schwefelwasserstoffhaltig machen), Nissyros, Lemnos, Mitylene und Chios. In Brussa finden sich Thermen der verschiedensten Art, in Tessalonich ausgezeichnete Schwefelwässer, desgleichen auf Euböa und gegenüber bei Thermopylä. Grossartige Quellen kommen auf dem Festlande in der Landschaft Phtiotys in Hippate, 2 Stunden von Lamia, vor. Ueberschreitet man von dort den Parnass und passirt Delphi, so findet man Thermen zu Lutrani am Corinthischen Meerbusen und in Peloponnes (Kylene, Kaiapha). Die grossartigsten Schwefelquellen sind auf der Halbinsel Methana zu beobachten, woselbst sich ein Erhebungskrater befindet, den schon Ovid so schön beschreibt. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 36. 37.)

Senfmehl als Desodorationsmittel, von F. Schneider. Eine für die Praxis bisweilen sehr werthvolle Eigenschaft des Senfmehles besteht darin, dnss es, mit wenig Wasser angerieben, Gerüche zerstört; es eignet sich daher vortrefflich als Waschmittel der Hände nach dem Operiren mit Fischthran, Moschus, baldrians. Salzen etc. Auch Wagschalen und Gefässe lassen sich gut damit reinigen. (Schweiz. Wochenschr. für Pharm.; Pharm. Centralh. 18. 118.)

Ausstellung der Marmorarten Griechenlands, von X. Landerer. In der letzten Olypischen Ausstellung waren die prächtigen Marmorsorten Griechenlands in Pyramidenform zusammengestellt und als Zierde Stalactiten aus der in Laurion neuerdings entdeckten Höhle hinzugefügt. Die vorzüglichsten Marmorsorten sind und bleiben die weissen Einlagerungen des Pentelikon-Gebirges, aus denen die alten Bauten hergestellt sind, welche, wie der Tempel der Minerva, die Propyläen, der Tempel der unbesiegten Athene, das Erechtheum u. a., die Bewunderung Tausender erregt haben und noch erregen werden; ferner der milchweise Marmor von der Insel Paros, wegen seiner Durchsichtigkeit und seines Glanzes Lichnites genannt, aus welchem ein Praxiteles, ein Phidias ihre unsterblichen Werke schufen. Eine solche kleine Sammlung aller in Griechenland vorkommenden Marmorarten würde für jede Mineraliensammlung eine Zierde sein und liesse sich leicht durch das griechische Ministerium der Finanzen beschaffen unter der gütigen Mitwirkung von Alpouakis, Directors der mineralogischen Section im Ministerium, welcher auch um die Ausstellung das Hauptverdienst hat. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 36. 37.)

Darstellung von Bleiweiss, von E. Milner. (Engl. Pat.) Durch inniges Zusammenrühren von Mennige und Kochsalz (4 Gewthle. des ersteren, 1 des letzteren in 16 Thln. Wasser) wird ein basisches Bleichlorid erzeugt, das in eine Lösung von Chlornatrium und Aetznatron eingetragen und hier mit Kohlensäure behandelt wird. (Ber. Chem. Ges. 10. 1167.)

Technische Notizen.

Verfahren, um das Nachgrünen des Anilinschwarz zu verhindern, von JEANMAIRE. Das gewöhnliche Anilinschwarz auf bedruckter Baumwolle besteht nach den neueren Annahmen aus zwei schwarzen Farbstoffen; der eine wird durch Säuren nicht verändert, der andere ist unter dem Einflusse von Alkalien oder neutralen Verbindungen ein Blauschwarz, das jedoch durch Einwirkung von sauren Flüssigkeiten oder Gasen in ein Grün verwandelt wird. Dieses Blauschwarz, die eigentliche Ursache des Nachgrünens, lässt sich durch saure oxydirende Flüssigkeiten, wie die Lösungen von rothem chromsauren Kali, oder von Chromsäure, oder durch die Sauerstoffverbindungen des Chlors (ob gasförmig oder in Wasser gelöst) in die erstgenannte unveränderliche Form des Anilinschwarz überführen.

Vf. empfiehlt zu dieser Oxydation des Emeraldinschwarz, wenn man es der Kürze halber so nennen darf, die Verwendung von saurem schwefelsauren Eisenoxyd. Käufliches Eisenoxydsalz wird mit seinem ein- bis anderthalbfachen Gewichte englischer Schwefelsäure versetzt und mit dieser Mischung in einer Farbstande ein Bad angesetzt, so dass auf 1 Lit. Wasser 1 bis 2 Grm. oder auf 6 bis 8 Stück 1 bis 2 Lit. saure Eisenoxydsalzlösung kommen. Man fährt nun mit den anilinschwarzen Stücken, welche aber bis zum Appret vollkommen fertig gemacht sein müssen, in die Farbstande ein, erhitzt auf 75 bis 80°, bleibt $^1/_2$ bis 1 Stunde darin und oxydirt so das Emeraldinschwarz zu säurebeständigem Anilinschwarz. Schliesslich erhalten die Stücke ein Seifenbad oder sie werden einfach gewaschen.

Will man sich das Eisenoxydsalz selbst bereiten, so werden 20 Kil. Eisenvitriol in 60 bis 70 L. Wasser gelöst und dann 5 Kil. rothes chroms. Kali und 15 bis 18 L. englische Schwefelsäure hinzugefügt. Da man an diese Menge Wasser gebunden ist, ist diese Eisenoxydsalzlösung weniger concentrirt als die mit käuflichem Salze hergestellte, dafür nimmt man von ihr 4 bis 8 Lit. auf 6 bis 8 Stück.

Für den Artikel Anilinschwarz-Orange muss man sich der Chromsäure bedienen, und zwar 300 bis 400 Grm. für eine Farbstande zu 6 bis 8 Stück, d. h. 300 oder 400 Grm. rothes chromsaures Kali und 0,25 Lit. englische Schwefelsäure. Die Stücke werden vor dem Orangiren in dieser Chromsäureflotte genau ebenso behandelt, wie oben für die Eisenflotte angegeben worden ist.

Weil freie Chromsäure das Indigoblau zerstören würde, so ist für den Artikel Anilinschwarz-Solidblau die Vorschrift für das schwefelsaure Eisenoxyd dahin abzuändern, dass man für obige Menge statt 5 Kil. nur 4 Kil. rothes chromsaures Kali nimmt. (Bull. de Mulhouse; Must.-Z. **26**. 212.)

Verwerthung der zur Reinigung des Leuchtgases verwendeten Laming'schen Masse; von E. KOPP. Bekanntlich entzieht man dem Leuchtgase den Schwefelwasserstoff durch ein Gemenge von Eisenvitriol und Kalk oder durch natürliches Eisenoxydhydrat, wobei Schwefeleisen entsteht. Diese gebrauchte, sogenannte Laming'sche Masse wird der Luft ausgesetzt, wo das Schwefeleisen sich zu Eisenoxyhydrat oxydit und der Schwefel frei wird. Sie lässt sich dann von Neuem verwenden, wieder oxydiren, und dies kann man wohl 20 bis 30 Mal wiederholen. Zuletzt häuft sich der Schwefel aber so darin an, dass sie unbrauchbar wird. Durch Auslaugen mit Wasser erhält man daraus schwefelsaures Ammoniak, welches durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen wird. Die Mutterlauge enthält Schwefelcyanammonium, von welchem bekanntlich das schwefelsaure Ammoniak indess gut gereinigt werden muss, wenn es zu Dünger gebraucht werden soll, da ersteres den Pflanzen schadet. Der ausgelaugte Rückstand enthält Cyaneisen. Man kocht ihn mit etwas Kalkhydrat, wodurch Ferrocyancalcium entsteht. Die Lösung wird durch Abdampfen concentrirt, mit schwefelsaurem Kali zersetzt, der niederfallende schwefelsaure Kalk (Gyps) abfiltrirt und aus dem Filtrate Cyaneisenkalium (Ferrocyankalium oder Blutlaugensalz) gewonnen. — Die Masse enthält nun nur noch Schwefel, Eisenoxyd und kohlensauren Kalk. Sie wird getrocknet und in besonderen Oefen zur Schwefelsäurebereitung geröstet. (Pol. Notizbl. **32**. 190.)

Ueber die Entfernung des Zinnes von verzinnten Kupfergefässen; von R. BÖTTGER. Dieses höchst einfache Verfahren besteht darin, dass man die betreffenden Gefässe oder Gegenstände mit einer conc. Lösung von Eisensesquichlorid füllt und sie darin einlegt. Innerhalb weniger Minuten sieht man, je nach der Dicke des zu entfernenden Zinnüberzuges, das Zinn von den Kupfergefässen verschwinden und hat dann nur noch nöthig, die ihres Ueberzuges beraubten Gegenstände mit durch ganz verdünnte Salzsäure schwach genetztem feinen Sande abzuscheuern. (Pol. Notizblatt **32**. 207.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 34. Chemisches 22. August 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Edlund, Erwiderung auf die von Chwolson der *unitarischen Theorie der Elektricität* gemachten Einwürfe. (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 478.)

C. Exner, Ueber die Quetelet'schen *Interferenzstreifen.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 488.)

E. Ketteler, Zur *Theorie der Dispersion u. Absorption des Lichtes in doppelbrechenden Mitteln.* Dichroismus und Dispersion der optischen Axen. (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 444.)

A. Wüllner, Berichtigung zu der Notiz von Lommel, betreffend die Theorie der Fluorescenz. (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 474.)

W. Pscheidl, Erklärung der *Farbenringe einaxiger Krystallplatten im polarisirten Lichte bei Einschaltung Fresnel'scher Parallelipipede.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 497.)

E. Drechsel, *Scheidetrichter* zum Abheben obenauf schwimmender Flüssigkeiten. Ein gewöhnlicher Scheidetrichter ist unten und oben mit Hahn versehen. Der obere ist doppelt durchbohrt und darüber ein kleineres Glasgefäss angebracht. Die eine senkrechte Durchbohrung verbindet letzteres mit der Kugel des Trichters; die zweite geht durch die Axe des Hahnes und verbindet dadurch das obere Gefäss mit einem seitlich anzubringenden Gummischlauche. Der untere Hahn wird mit einem etwa 1 Mtr. langen dickwandigen Kautschukschlauche verbunden, dessen anderes Ende oben in eine starkwandige Glaskugel führt. Das Ganze wird auf einem Stative so befestigt, dass die beiden Glasgefässe auf mit Tuchstreifen umwickelten Eisenringen ruhen. Die Hahnkugel hat eine feste Stellung, die andere kann auf und nieder bewegt werden. Letztere wird mit Quecksilber gefüllt, wobei man ihr eine tiefe Stellung giebt. Dann wird sie emporgehoben und durch Oeffnung des Hahnes lässt man das Quecksilber in die Hahnkugel treten. Hiernach schliesst man den unteren Hahn, bringt die leere Kugel in die tiefe Stellung, dreht den oberen Hahn so, dass die senkrechte Durchbohrung das oberste kleine Glasgefäss mit dem Innern der Kugel verbindet, giesst die zu scheidende Flüssigkeit ein und saugt letztere, indem man das Quecksilber ablaufen lässt, ein. Nachdem die beiden zu scheidenden Flüssigkeiten getrennt sind, bringt man die Quecksilberkugel in die hohe Stellung, dreht den oberen Hahn so, dass durch die zweite Durchbohrung das Innere der Kugel mit dem seitlichen Kautschukschlauche communicirt, und öffnet den unteren Hahn langsam. Das Quecksilber hebt, indem es einströmt, die beiden Flüssigkeiten; der Aether fliesst seitlich ab, und sobald der letzte Tropfen abgeflossen ist, schliesst man die Hähne. Der Apparat wird von Greiner und Friedrichs in Stützerbach in Thüringen geliefert. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 351.)

3. Anorganische Chemie.

A. Ladenburg, Ueber *Ammoniumverbindungen.* Versuche zur Widerlegung der von V. Meyer ausgesprochenen Ansicht. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1152.)

W. Heintz, *Reducirende Wirkung der Knochenkohle bei niederer Temperatur.* (Ann. Chem. **187.** 227.)

C. Böttinger, Ein *Absorptionsmittel für Kohlenoxyd.* Als Vf. durch abgekühlte Blausäure Kohlenoxyd leitete, beobachtete er eine lebhafte Absorption des Gases. Wurde hierauf conc. Salzsäure zugesetzt, so mischten sich beide Flüssigkeiten nicht. Nach Entfernung des Gefässes aus der Kältemischung entwickelte die Flüssigkeit einen stetigen Strom von reinem Kohlenoxyde. Die Gasentwickelung wurde nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, stärker. Dem Kohlenoxyde ist sodann Blausäure beigemischt. Endlich mischen sich die Flüssigkeiten unter stürmischer Gasentwickelung. Die Reactionsproducte entsprechen jenen der reinen Blausäure. Glyoxylsäure konnte Vf. nicht gewinnen. Der Versuch wurde zwei Mal mit demselben Erfolge ausgeführt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1122.)

H. Moissan, Untersuchung über die *Oxyde des Eisens.* (C. r. **84.** 1296.)

J. Margottet, Ueber einige *metallische Selen- und Tellur-Verbindungen*: Tellurzink, Tellurcadmium, Selenzink, Selencadmium. (C. r. **84.** 1293.)

Nic. Teclu, Ueber die *Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das Anhydrid der Wolframsäure.* Dieselbe erfolgt nach folgender Gleichung: $WO_3 + 3PCl_5 = WCl_6 + 3POCl_3$ (Ann. Chem. **187.** 255.)

4. Organische Chemie.

J. H. Gladstone und **Alfr. Tribe,** *Darstellung und Wirkung der Kupferzinkpaare.* (J. Chem. Soc. 1877. **1.** (**31.**) 561; C.-Bl. 1877. 307.)

Berthelot, Ueber das *Acetylenhydrat (Acetylenalkohol, Vinylalkohol).* Diese im J. 1860 vom Vf. zuerst beschriebene Verbindung entsteht durch Schütteln von Acetylen mit conc. Schwefelsäure u. Destillation des Gemisches (1860. 565). Sie wurde von ihm Acetylenalkohol oder auch Vinylalkohol genannt. Gegenüber den Bemerkungen, welche neuerlich von Lagermarck und Eltekoff (S. 371) gemacht worden sind (dass diese Verbindung nichts anderes als Crotonaldehyd sein soll), theilt Vf. mehrere schon früher gemachte Beobachtungen mit, aus denen hervorgeht, dass dies nicht der Fall ist. Das Acetylenhydrat wird aus seinen wässerigen Lösungen durch krystallisirtes kohlens. Kali, nicht aber durch Chlorcalcium gefällt, was nach Kekulé mit dem Crotonaldehyd allerdings der Fall ist. K. weist ferner auf die grosse Leichtigkeit hin, mit welcher der Crotonaldehyd den Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt und damit in krystallisirte Crotonsäure übergeht. Das Acetylenhydrat dagegen verflüchtigt sich, wenn es der Luft ausgesetzt wird, vollständig, ohne die geringste Spur einer krystallisirbaren Säure zu hinterlassen. In alkalischer Lösung verharzt das Acetylenhydrat rasch, ohne Crotonsäure zu liefern. Ebenso wenig entsteht Crotonsäure durch Kochen von Acetylenhydrat mit Silberoxyd, was unter Anwendung von Crotonaldehyd der Fall ist. Lagermarck und Eltekoff haben allerdings eine kleine Menge Crotonsäure erhalten, indem sie eine wässerige Lösung von Acetylenhydrat 3 Wochen lang in Silberoxyd digerirten, aber schon diese lange Zeitdauer, sowie die geringe Ausbeute, stimmen nicht gut mit den bekannten Eigenschaften des Crotonaldehydes überein. Stammte letztere vielleicht von dem Aethylenbromid (aus dem das Acetylen dargestellt war) oder enthielt das Acetylenhydrat geringe Spuren von Crotonaldehyd? Haben nicht vielleicht auch die Condensationsproducte des Aethylenhydrates die Eigenschaft, sich zu Crotonsäure zu oxydiren? Vf. will hierüber nicht entscheiden, hält aber an der Verschiedenheit seines Productes von dem Crotonaldehyd fest, so lange die Identität beider nicht durch genaue Versuche nachgewiesen ist. Er fügt noch hinzu, dass die verdünnte Schwefelsäure, wie sie im Momente der Destillation des Acetylenhydrates existirt, nicht die Fähigkeit besitzt, gewöhnlichen Aldehyd in Crotonaldehyd umzuwandeln, wovon man sich leicht überzeugen kann.

Schon vor mehreren Jahren hat Vf. Versuche angestellt, um zu finden, ob das Acetylen und der gewöhnliche Aldehyd sich nicht direct zu Crotonaldehyd verbinden können. Er stellte deshalb ein Gemenge von 3 Vol. Acetylen und 1 Vol. sehr reinem Aldehyddampf dar und überliess dasselbe 2 Monate lang sich selbst, konnte aber nach Ablauf dieser Zeit nicht die geringste Veränderung wahrnehmen. Ein zweites Gemenge wurde 5 Min. lang auf 450° erhitzt, aber ebenfalls ohne wahrnehmbare Veränderung. Hierauf wurde die Temperatur bis zur dunklen Rothglühhitze (ca. 550°) gesteigert, wonach $^4/_5$ des Aldehydes und $^1/_3$ des Acetylens langsam verschwanden. Es entstanden Benzol, Styrol, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Aethylen und Methan, also lauter pyrogene Producte, von denen keines auf eine directe reciproke Reaction zwischen Acetylen und Aldehyd hinwies. Das Acetylenhydrat, welches Vf. früher untersuchte, scheint keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von zwei Körpern zu sein, von denen nur der eine die Eigenschaft eines Alkohols besitzt. Folgende Beobachtungen, die schon im J. 1863 gemacht wurden, sprechen dafür. Acetylenhydrat (durch kohlens. Kalium vom Wasser befreit und rectificirt) wurde mit Essigsäure u. Benzoësäure in Röhren eingeschlossen u. 10 Stunden lang auf 200° erhitzt. Das Acetylenhydrat verharzte dabei und ging fast vollständig in polymere Producte über. Bei dem Ver-

suche mit Benzoësäure wurde indess eine geringe Spur eines neutralen Körpers erhalten, welcher durch Kali in der Kälte keine Zersetzung erlitt und einen aromatischen, an Benzoëäther erinnernden Geruch besass. Der Versuch wurde bei 100° mit Essigsäure wiederholt und die Erhitzung 100 Stunden lang fortgesetzt. Ungefähr der 10. Theil derjenigen Essigsäure, welche nöthig gewesen wäre, um das Acetylenhydrat zu sättigen, wurde hierbei neutralisirt. Bei einem anderen Versuche mit einem gleichen Gemenge wurde das in einer Röhre eingeschlossene Gemisch 6 Jahre lang sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit waren ungefähr 9 p. c. derjenigen Säuremenge, welche zur Sättigung des Hydrates nothwendig gewesen wäre, neutralisirt, ein Resultat, welches mit dem vorhergehenden auffallend übereinstimmt. Die angewendete Substanz scheint demnach ein Gemenge von einem wirklichen Alkohol mit einer grösseren Menge eines nicht ätherificirbaren Körpers gewesen zu sein: sei es, dass dieser Körper in dem angewandten Acetylenhydrate bereits existirte, sei es, dass er sich in dem Gemenge desselben mit Essigsäure erst gebildet hat. Diese Untersuchungen wurden damals nicht weiter fortgesetzt. — Vf. theilt diese Beobachtungen mit, um zu zeigen, mit welcher Leichtigkeit sich ungesättigte Körper isomerisiren und ihre chemische Function ändern, selbst schon unter Bedingungen, unter denen sie entstehen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 540.)

L. Prunier, *Verbindungen des Quercits mit Butter- und Essigsäure.* Die organischen Säuren verbinden sich mit dem Quercit und die ersten Aether dieser Art wurden von Berth. entdeckt, welcher die Verbindungen mit Stearin-, Benzoë- und Weinsäure kennen lehrte. Folgendes mag als eine weitere Ausführung dieses Gegenstandes gelten. Es wird dadurch die 5 atomige Natur des Quercits bestätigt in Uebereinstimmung mit den Schlussfolgerungen, welche sich aus den Untersuchungen über Nitroquercit von Dessaignes ergeben. Vf. beschreibt drei Verbindungen des Quercits mit Buttersäure, welche nach folgenden Gleichungen entstehen:

$$\underset{\text{Quercit}}{C_{12}H_{12}O_{10}} + \underset{\text{Butters.}}{C_8H_8O_4} - H_2O_2 = \underset{\text{Monobutyrin}}{C_{12}H_{10}O_8(C_8H_8O_4)}$$

$$C_{12}H_{12}O_{10} + 3(C_8H_8O_4) - 3H_2O_2 = \underset{\text{Tributyrin}}{C_{12}H_6O_4(C_8H_8O_4)_3}$$

$$C_{12}H_{12}O_{10} + 5(C_8H_8O_4) - 5H_2O_2 = \underset{\text{Pentabutyrin.}}{C_{12}H_2(C_8H_8O_4)_5}$$

Um die Buttersäureverbindungen zu erhalten, ist es nicht nöthig, von dem Anhydrid der Säure auszugehen. Erhitzt man gewöhnliche Buttersäure im Ueberschusse mit den Rückständen von der Darstellung des Mono- und Tributyrins in geschlossenen Röhren auf 170 bis 180°, so erhält man das Pentabutyrin. Bei 150 bis 160° entsteht das Tributyrin. Das Monobutyrin erhält man, wenn man 1 Thl. Quercit mit 3—4 Thln. Säure auf 110—120° 12 Stunden lang erhitzt. Viel Quercit bleibt unangegriffen. Diese Aether besitzen sehr ähnliche physikalische Eigenschaften: Sie sind amorph, farblos, hart oder klebrig, sehr zerfliesslich und zeigen keinen auffälligen Geruch; der des Pentabutyrins erinnert an Cacaobutter. Der Geschmack ist bitter. Sie sind sehr löslich in Aether, weniger in Alkohol und sehr wenig in Wasser, wenigstens wenn letzteres frei von Säure ist. In diesem Falle löst sich der Aether u. durch vorsichtigen Zusatz von Wasser kann man das Pentabutyrin oder das Tributyrin in einem emulsiven Zustande abscheiden. — Die Verbindungen des Quercits mit Essigsäure sind den vorigen ganz analog. Krystallisirbare Essigsäure wird mit einem Ueberschusse von Quercit bei 100—120° erhitzt; sie verbindet sich damit ziemlich langsam, und zwar entsteht hauptsächlich *Monoacetin*. Fügt man etwa $^1/_{100}$ Essigsäureanhydrid hinzu und erhitzt auf 130—140°, so entsteht das *Triacetin*. Um das Pentacetin zu erhalten, ist es am vortheilhaftesten, wasserfreie Säure anzuwenden. Auch diese Körper sind ihren äusseren Eigenschaften nach sehr ähnlich: amorph, farblos, fest und brüchig oder klebrig, von nicht unangenehmem Geruche und stark bitterem Geschmacke. Die Analyse ergab die Formeln: $C_{12}H_{10}O_8(C_4H_4O_4)$, $C_{12}H_6O_4(C_4H_4O_4)_3$ und $C_{12}H_2(C_4H_4O_4)_5$. (C. r. **84**. 1318.)

E. Reboul und **E. Bourgoin**, *Elektrolyse der gewöhnlichen Brenzweinsäure.* Die Brenzweinsäure (aus Weinsäure) zeigt sich dem elektrischen Strome gegenüber verhältniss mässig sehr constant. Eine concentrirte kalt gesättigte Lösung giebt nur eine geringe Gasentwickelung, selbst wenn man die Elektroden bis auf eine sehr kleine Distanz nähert. Am negativen Pole entwickelt sich Wasserstoff, am positiven Sauerstoff mit geringen Spuren von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Säure concentrirt sich regelmässig in der positiven Zelle und am anderen Tage findet man auf der entsprechenden Platinelektrode kleine Krystalle von Brenzweinsäure abgelagert. Die Säure verhält sich also wie eine Mineralsäure und die Wirkung des Stromes lässt sich folgendermaassen ausdrücken:

$$\Theta_5H_8\Theta_4 = [\Theta_5H_6\Theta_2 + \Theta] + H_2$$
$$+\text{Pol} \qquad -\text{Pol}$$
am positiven Pole: $[\Theta_5H_6\Theta_2 + \Theta] + H_2\Theta = \Theta_5H_8\Theta_4 + \Theta$.

Eine neutrale conc. Lösung von brenzweinsaurem Kalium zersetzt sich dagegen ziemlich leicht. In der positiven Zelle treten bald harte körnige Krystalle mit saurer Reaction auf, welche aus saurem brenzweins. Kalium bestehen. Durch längere Einwirkung des Stromes verschwinden diese Krystalle wieder und die positive Zelle enthält dann freie Brenzweins. Es wurde einem Strome von 4 grossen Bunsen'schen Elementen eine alkalische conc. Lösung von brenzweins. Kalium ($4\Theta_5H_6K_2\Theta_4 + KH\Theta$) unterworfen. Die Gasentwickelung ist Anfangs in der positiven Zelle sehr schwach. Das Gas ist ein Gemenge von 23,7 p.c. Kohlensäure, 35,8 Kohlenoxyd und 40,5 p. c. Sauerstoff. Nach 2 Tagen ist die positive Elektrode mit Krystallen von saurem brenzweins. Kalium bedeckt. Diese Resultate erklären sich leicht nach der allgemeinen Theorie für die Elektrolyse der organischen Säuren, welche der eine der Vff. früher aufgestellt hat. Denn in einer alkalischen Lösung tritt die Hauptwirkung des Stromes, die Trennung des organischen Salzes in zwei Theile, immer ein, wie auch in den vorhergehenden Fällen; nur am positiven Pole beobachtet man zugleich zwei verschiedene Erscheinungen: 1. Fixation von Wasser durch das Säureanhydrid und Regeneration der Brenzweinsäure, 2. Verbrennung einer kleinen Menge Säure nach der Gleichung: $[\Theta_5H_6\Theta_2 + \Theta] + \Theta_6 = 2\Theta\Theta_2 + 3\Theta\Theta + 3H_2\Theta$.
Die Versuche wurden mit stark alkalischen Lösungen fortgesetzt, in der Absicht, Propylen zu erhalten, welches durch regelmässige Oxydation nach der Gleichung:

$$[\Theta_5H_6\Theta_2 + \Theta] = 2\Theta\Theta_2 + \Theta_3H_6$$

entstehen müsste. Es entwickelte sich indess am positiven Pole nur ein Gemenge von 26,7 $\Theta\Theta_2$, 14,7 $\Theta\Theta$ und 58,6 Θ. Nach 3 Tagen war die positive Elektrode mit Krystallen von zweifach brenzweinsaurem Kalium bedeckt. Man sieht hieraus, dass die Brenzweinsäure in der That dem elektrischen Strome gegenüber sehr constant ist und sich ganz wie die Mineralsäuren verhält. Sie unterscheidet sich hiernach von der Bernsteinsäure, deren schwach alkalische Lösung sich leicht in Aethylen und Kohlensäure spaltet. Sie stellt sich dagegen an die Seite der Phtalsäure und Camphersäure, welche sich unter dem Einflusse des elektrischen Stromes ähnlich verhalten. Während die gewöhnliche Brenzweinsäure das bekannte Propylen, $\Theta H_2—\Theta H—\Theta H_3$, geben müsste, müsste die normale Säure das noch unbekannte Trimethylen, $\Theta H_2—\Theta H_2—\Theta H_2$, geben. Die Vff. werden später nach dieser Richtung gehende Versuche beschreiben. (C. r. **84**. 1231.)

W. Heintz, *Zersetzung des Nitrosotriacetonamins mittels Säuren.* (Ann. Chem. **187**. 233.)

W. Heintz, *Bildung von Phoron aus Nitrosotriacetonamin.* (Ann. Chem. **187**. 250.)

A. Ladenburg, Ueber *Benzolformeln.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 1154.)

W. Lenz, Ueber *Jodbenzolsulphonsäure.* Diese ist bisher nur durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodbenzol dargestellt worden. Vf. erhielt sie durch Zersetzung der aus Sulphanilsäure erhaltenen Diazoverbindung mittels conc. Jodwasserstoffsäure. Es wurden verschiedene Salze, sowie das Chlorid und Amid dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1135.)

R. Nietzki, Ueber *amidirte Azoverbindungen der Toluylreihe.* 2. Mitth. (Vgl. S. 373.) Das Metatoluidin verhält sich gegen salpetrige Säure dem Orthotoluidin ganz analog. Es geht mit Leichtigkeit in das entsprechende Metamidoazotoluol über. Bringt man salzs. Metatoluidin in alkoholischer Lösung mit Paradiazoamidotoluol zusammen, so entsteht unter Austritt von Paratoluidin ein *Metamidoparaazotoluol.* Diese Base krystallisirt aus Alkohol in grossen gelben Blättern, deren Schmelzpunkt bei 127° (uncorr.) liegt, mit dem des Orthoamidoparaazotoluols also fast zusammenfällt. Das Chlorhydrat krystallisirt in kleinen, sternförmig gruppirten stahlblauen Blättern und ist sonst dem der vorigen Verbindung sehr ähnlich. Das Chloroplatinat bildet kleine, bronzeglänzende, sehr schwer lösliche Nadeln. Bei Versuchen, welche zum Zwecke hatten, Aufschlüsse über die Constitution der Amidoazoverbindungen zu erhalten, beschäftigte sich Vf. mit dem Paradiamidotoluol, von welchem er früher mitgetheilt hatte, dass es mit oxydirenden Reagentien eine prachtvoll grüne Farbenreaction giebt. Auch Witt hat dasselbe beobachtet. Jetzt indess wurde gefunden, dass die Base in völlig reinem Zustande diese Reaction nicht giebt. Man erhält sie rein, indem man ihr Acetylderivat, $\Theta_7H_6(NH.\Theta_2H_3\Theta)_2$, darstellt und dieses mit conc. Salzsäure auf 150° erhitzt, wodurch das Chlorhydrat der Base entsteht. Ferner wurde festgestellt, dass jene Reaction durch eine Spur eines Orthotoluidinsalzes veranlasst war. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1155.)

E. Widnmann, Ueber *Nitrobenzoësäuren.* Die Notiz von Liebermann (S. 482) veranlasst den Vf., einige Schmelzpunktsbestimmungen der isomeren Nitrobenzoësäuren mitzutheilen. Die freien Nitrobenzoësäuren wurden aus den gut krystallisirten Barytsalzen, von welchen das der Ortho- u. Parasäure von Haushofer krystallographisch untersucht wurden, abgeschieden.

Orthonitrobenzoësäure: Schmelzp. 149°,
Metanitrobenzoësäure: „ 140—141°,
Paranitrobenzoësäure: „ 238°.

Das Gemisch gleicher Moleküle der drei isomeren Säuren schmilzt bei 137—180°*.

Schmelzpunkt von Gemischen der verschiedenen Nitrobenzoësäuren.

Mischungs-Verhältniss	Ortho und Meta	Ortho und Para	Meta und Para
10 : 10	92—98°	200°	165—205°
10 : 5	125	142—190	127—185
10 : 1	140	141	130—155
10 : 0,5	144	145	132—133
10 : 0,2	146	147	134—135
10 : 0,1	146	145	135—136
0,1 : 10	132—135	233—237	236—238
0,2 : 10	132—134	228—235	232—237
0,5 : 10	132—140	222—235	215—234
1 : 10	132—133	200—225	205—230
5 : 10	112	210—216	195—208

In einer ausführlichen Abhandlung wird Vf. noch Näheres über die Aenderung des Schmelzpunktes der Metasäure und ihrer Gemische, je nachdem man die geschmolzene Masse rasch oder langsam erkalten lässt, mittheilen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1159)

Rud. Biedermann, Ueber die *Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf aromatische Diamine*. Hierbei ist Vf. zu einem ähnlichen Resultate gekommen wie bei der gemeinschaftlich mit Conen ausgeführten Untersuchung über die Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf Metaphenylendiamin (S. 22), nämlich dass der Säurerest nicht in den Benzolkern eines aromatischen Diamins eintritt, sondern dass bei dieser Condensation stets die H_2-Gruppen Wasserstoff verlieren. Toluylendiamin (Schmelzp. 99°) u. Phtalsäureanhydrid geben *Monophtalyltoluylendiamin*, $C_7H_6<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$. Dasselbe bildet seideglänzende, lebhaft goldgelbe Nadeln (aus alkoholischer Lösung) oder harte schneeweisse Krystalle (aus wässeriger Lösung) vom Schmelzp. 192°, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur sehr wenig löslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem reichlich löslich, ebenso in Nitrobenzol und Essigsäure. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt der Körper schnell in Toluylendiamin und Phtalsäure. Dieselbe Zersetzung erleidet er durch conc. Salzsäure. Verdünnte Salzsäure dagegen giebt Anlass zur Entstehung eines neuen Körpers, über welchen unten zu sprechen ist. Neben diesem Körper entsteht bei der genannten Reaction noch *Diphtalyltoluylendiamin*, $C_7H_6<\begin{smallmatrix}N\equiv(CO)_2\equiv C_6H_4\\N\equiv(CO)_2\equiv C_6H_4\end{smallmatrix}$. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol ganz unlöslich, in heissem Eisessig löslich, beim Erkalten in glänzenden Krystallen sich abscheidend; Schmelzp. 232—238°. Beim Kochen mit Natronlauge wird es allmälig zersetzt; Salzsäure übt keinen Einfluss. Der oben erwähnte Körper, welcher aus dem Monophtalyltoluylendiamin durch Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht, ist das salzsaure Salz einer Base von der Formel

$$C_7H_6<\begin{smallmatrix}NH_2\\NH-CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$$
$$C_7H_6<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$$
$$C_7H_6<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH_2\end{smallmatrix}>C_6H_4$$

Es entsteht, indem 3 Mol. des Diamins 1 Mol. Phtalsäure abspalten. Dieses lagert sich dann an ein viertes Molekül des Monophtalyltoluylendiamins u. bildet das Diphtalyltoluylendiamin. Jenes salzsaure Salz der Base krystallisirt in hübschen rhombenartigen Blättchen und liefert mit Platinchlorid ein röthlich hellgelbes Platinsalz. Die Base selbst ist sehr löslich in Wasser und schwer in reinem Zustande zu erhalten. Vf. bemerkt, dass derselbe Körper auch von **Rob. Schiff** erhalten worden ist. — *Paraphenylendiamin* und *Phtalsäureanhydrid* geben ganz analoge Resultate. Man erhielt *Diphtalylparaphenylendiamin*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N\equiv(CO)_2\equiv C_6H_4\\N\equiv(CO)_2\equiv C_6H_4\end{smallmatrix}$, und *Monophtalylparaphenylendiamin*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}>C_6H_5$.

Metaphenylendiamin u. *Phtalsäureanhydrid*. Auch hier zeigen sich dieselben Erscheinungen. Man erhielt *Mono-* und *Diphtalylmetaphenylendiamin*. Im Anschlusse an diese Untersuchung

*In allen Fällen, wo zwei weiter auseinanderliegende Temperaturgrade angegeben sind, bezeichnen die niedrigsten das anfangende Erweichen, die höchsten den Punkt, bei welchem vollständige Schmelzung eingetreten ist.

steht die Prüfung der Einwirkung von *Phtalsäureanhydrid auf Harnstoffe* und *Amide zweibasischer Säuren*. Beim Zusammenschmelzen mit Harnstoff selbst entsteht unter Kohlensäure- und Ammoniakabspaltung Phtalimid (Schmelzp. 228—229°. Beim Kochen des Anhydrids und Harnstoffes mit starkem Alkohol scheint eine moleculare Verbindung von Phtalsäure und Harnstoff zu entstehen, welche schon unter Wasser schmilzt und bei stärkerem Erhitzen ebenfalls Phtalimid liefert. Auch durch Behandlung von Harnstoff mit Phtalylchlorid entsteht dieser Körper und anstatt Kohlensäure entwickelt sich Phosgengas. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1160.)

W. H. Perkin, *Bildung von Cumarin, Cinnamyl, sowie anderer Säuren aus aromatischen Aldehyden.* (J. Chem. Soc. 1877. 1. (**31.**) 388; C.-Bl. 1877. 258.)

M. Pauly, *Ammoniakderivate des Benzophenons und Acetons.* (Ann. Chem. **187.** 198.)

W. A. Tilden und **W. A. Shenstone,** *Isomere Nitrosoterpene.* (J. Chem. Soc. 1877. 1. (**31.**) 554; C.-Bl. 1877. 356.)

F. Wreden, Ueber *Tetrahydroisoxylol* und über die *Constitution der Camphersäuren.* (Ann. Chem. **187.** 168; C.-Bl. 1877. 406.)

C. Stahlschmidt, Ueber eine *neue in der Natur vorkommende organische Säure.* Dieselbe findet sich im freien Zustande in Pilzen oder Schwämmen, die auf der Rinde kranker oder abgestorbener Eichen wachsen u. zur Familie Polyporus gehören. Vf. nennt sie *Polyporsäure*, beschreibt ihre Darstellung, Eigenschaften und verschiedene Salze. Ihre Zusammensetzung ist $C_7H_9O_4$. (Ann Chem. **187.** 177.)

E. Schmidt und **Rud. Köppen,** Zur Kenntniss des *Veratrins:* Darstellung des Veratrins; krystallisirtes Veratrin, $C_{32}H_{50}NO_9$; schwefelsaures Veratrin, $(C_{32}H_{50}NO_9)_2H_2SO_4$; salzs. Veratrin, $C_{32}H_{50}NO_9HCl$; Veratringoldchlorid, $C_{32}H_{50}NO_9HCl + AuCl_3$; Veratrinplatinchlorid, $(C_{32}H_{50}NO_9HCl)_2 + PtCl_4$; Veratrinquecksilberchlorid, $C_{32}H_{50}NO_9HCl + HgCl_2$; isomere Modificationen des Veratrins; käufliches Veratrin. (Arch. Pharm. [3] **10.** 511; C.-Bl. 1877. 261.)

J. Lefort und **F. Wurtz,** Ueber die *Darstellung und Zusammensetzung des Emetins.* Bei der chemischen Untersuchung einer neuen Varietät von Ipecacuanha, welche Lefort im J. 1869 ausgeführt hat (J. Pharm. Chim. [4] **9.** 167. 241), wurden einige Versuche zur Darstellung und über Zusammensetzung des Emetins angestellt. Im vorigen Jahre theilte aber Glénard (1876. 630) einige Thatsachen mit, welche mit den dort gegebenen nicht übereinstimmen. Die Vff. haben in Folge dessen diese Untersuchung wieder aufgenommen und das Verfahren etwas abgeändert. Sie benutzten dabei die Unlöslichkeit des salpetrigsauren Emetins in Wasser. Wenn man Ipecacuanhaextract in einer kleinen Menge Wasser löst u. eine sehr conc. Lösung von salpeters. Kalium oder Natrium hinzusetzt, so entsteht eine pechartige Masse, welche aus salpetersaurem Emetin besteht. Dieselbe wird abfiltrirt, gewaschen, in Alkohol gelöst und die Lösung in Kalkmilch gegossen. Das Gemenge wird im Wasserbade zur Trockne gedampft, gepulvert und mit Aether digerirt, wobei alles Alkaloid in Lösung geht. Nach der Verflüchtigung des Lösungsmittels erhält man eine gelbe Substanz, welche man mit Schwefelsäure behandelt. Hierin löst sich nur das Emetin, welches durch Zusatz von Ammoniak in Form eines weissen Niederschlages abgeschieden wird. Derselbe wird durch Waschen mit destillirtem Wasser gereinigt. Durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten des letzteren erhält man die Base in harten, nadelförmigen, concentrisch gruppirten Krystallen. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{28}NH_{20}O_5$. Glénard fand $C_{30}NH_{22}O_4$.

Lefort hatte bei seiner früheren Untersuchung, gestützt auf die Sättigungscapacität des Emetins gegen Salz- und Schwefelsäure, angenommen, dass die Formel desselben, wie sie sich aus den Analysen von Dumas und Pelletier ergiebt, verdoppelt werden müsse. Glénard theilte diese Ansicht nicht, weil er bei der Untersuchung der krystallisirten Chlorwasserstoffverbindung Zahlen erhielt, die besser mit einem neutralen Salze stimmten. Um hierüber zu entscheiden, wurde das salpetersaure Salz untersucht. Die Analyse desselben ergab die Formel $C_{28}NH_{20}O_5 + NO_5,HO$. Diese Zahlen stellen es ausser Zweifel, dass das Chlorhydrat von Glénard und das hier erwähnte Nitrat neutrale Salze sind, dass also das Emetin keine basischen Salze bildet, wenigstens nicht unter gewöhnlichen Bedingungen. (C. r. **84.** 1299.)

J. Stenhouse und **Ch. E. Groves,** Ueber *Gardenin.* (P. Chem. Soc. 1877. 1. (**31.**) 551; C.-Bl. 1877. 311.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Timiriazeff, Ueber die *Zersetzung der Kohlensäure im Sonnenspectrum in den grünen Theilen der Pflanzen.* (C. r. **84.** 1236.)

Scheffer, Ueber das *Pankreatin.* Um die Frage zu entscheiden, ob sich Pankreatin bei Digestion mit angesäuertem Pepsin zersetze und in Pepton verwandelt werde, stellte sich Vf. reines Pankreatin in folgender Weise dar: 14 Unzen feingeschnittene Pankreasdrüse vom Rinde wurden mit 1 Quart Wasser angesäuert mit 1 Drachme Salzsäure 24 Stunden macerirt, die Flüssigkeit abgegossen und die Maceration mit ½ Quart reinem Wasser wie-

derholt. Beide Flüssigkeiten vermischt und filtrirt wurden mit überschüssigem kohlens. Kalke neutral gemacht und wieder filtrirt. Zu dem Filtrate wurde ein gleiches Volum Alkohol von 95 p. c. hinzugefügt, welcher einen starken weissen Niederschlag verursachte, der gut mit Alkohol gewaschen und getrocknet das Pankreatin als eine gelbe, durchscheinende spröde Masse darstellte, die sich in Wasser langsam mit einer Spur Rückstand auflöste. Diese Substanz ist dadurch charakterisirt, dass sie Stärke mit Leichtigkeit in Zucker verwandelt und Fette in Glycerin und Fettsäuren zersetzt. Diese Reactionen treten nicht mehr ein, wenn man das Pankreatin oder die Pankreasflüssigkeit eine kurze Zeit mit angesäuerter Pepsinlösung digerirt hat, womit die obige Frage erledigt ist. (Pharm. J. and Transact. [3]; Apr. 1876. 844; Arch. Pharm. [3] **10**. 566.)

Cl. Bernard, Kritische Untersuchung über die *Glykogenfunction der Leber*. (C. r. **84** 1201.)

G. Mankiewicz, Zur *Bereitung des Liquor ferri acetici*. Um das lästige Auswaschen des Eisenoxydhydrates zu umgehen, empfiehlt Vf. den Niederschlag auf dem Colatorium im Winter bei mindestens 5° Kälte 24 Stunden stehen zu lassen, bis er vollständig gefroren ist. Darauf bringt man ihn in Stubentemperatur, damit er aufthaut und das Wasser abläuft. Auf diese Weise erhält man ein sich in verdünnter Essigsäure leicht lösendes Eisenoxydhydrat, das in der Regel ein viel höheres spec. Gewicht giebt, als die Pharmakopöe verlangt. (Arch. Pharm. [3] **10**. 510.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

W. J. Lewis, Ueber die *Krystallform des Glaukodots*. (Philos. Magaz. [5] **3**. 354.)

H. Baumhauer, Die *Bedeutung der Rhombočder- und Prismenflächen am Quarz*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1**. 157.)

P. Hautefeuille, *Darstellung der Albits*. Eine Verbindung von der Zusammensetzung und Krystallform des natürlichen Albits erhielt Vf., indem er ein Gemenge von Wolframsäure und einem sehr alkalischen Natriumsilicoaluminat zur Rothgluth erhitzte. Die Wolframsäure verbindet sich mit einem Theile des Alkalis, und wenn die Mengen der Kieselsäure und des Aluminiums miteinander in passendem Verhältnisse stehen, so bleibt ein Natriumsilicoaluminat, welches von der Wolframsäure, wie gross auch der Ueberschuss sein mag, nicht mehr angegriffen wird, und welches genau die Zusammensetzung des Albits besitzt. Die Krystalle sind mikroskopisch, nehmen aber, längere Zeit in dem geschmolzenen Natriumwolframat erhalten, an Grösse zu. Eine genauere Untersuchung der Krystallform bestätigte die Identität mit dem genannten Mineral. (C. r. **84**. 1301.)

J. W. Mallet, Ueber einen *Flussspathkrystall mit eingeschlossener Flüssigkeit*. Vf. beschreibt einen solchen Krystall und theilt seine Beobachtungen darüber mit, denen zufolge die Flüssigkeit nichts Anderes als Wasser zu sein schien. (Chem. N. **35**. 215.)

G. Bizio, Analyse einiger *Thermalquellen* bei Padua. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1101.)

7. Analytische Chemie.

Plattner'scher *Probirofen*, wie derselbe in Schemnitz in Ungarn gebräuchlich ist. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **36**. 61; Ztschr. anal. Chem. **16**. 341.)

C. Krämer, Zur *Trennung des Mangans vom Eisen*. Bemerkung zu der auf S. 345 citirten Abhandlung von C. Stöckmann. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 334.)

G. Christenn, Vergleichende Untersuchungen über die *Methoden der Milchanalyse*. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 354.)

Ed. Lobinet, *Nachweis von Salicylsäure im Weine und Harne*. 100 C.-C. Wein werden durch überschüssiges essigsaures Blei gefällt, filtrirt und mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, welche das Blei fällt, und hierauf abermals filtrirt. Zum klaren Filtrate giebt man einige Tropfen einer Eisenchloridlösung. Wenn sich in dem Weine die geringste Spur Salicylsäure befindet, so entsteht eine schön violette Färbung, welche für diese Säure charakteristisch ist. Es lassen sich auf diese Weise 2—3 Mgrm. Salicylsäure in 1 Lit. Wein nachweisen. — Beim Harne verfährt man in ganz derselben Weise. Zu beachten ist, das bei dieser Prüfung die Flüssigkeit immer überschüssige Schwefelsäure enthalten muss. Man muss sich ferner überzeugen, dass die Schwefelsäure frei von Eisensalzen ist. Zu diesem Zwecke kehrt man das Verfahren um, verdünnt die zu benutzende Säure mit dem 10fachen Gewichte Wasser und setzt eine Spur Salicylsäure hinzu. Wenn die geringste Menge Eisen in der Säure enthalten war, so tritt sofort die violette Farbe auf. (C. r. **84**. 1321.)

H. Hager, *Prüfung des Weines auf Bleigehalt. Chemisch reines Zink*. Ein Apotheker N. N. in Westpfahlen, welcher sich bereits durch viele chemische und pharmaceutische Arbeiten in der Literatur bekannt gemacht hat, wies in einem Rheinweine Blei nach. Der betreffende Weinhändler, welcher sich durch diesen analytischen Befund nicht wenig gekränkt und benachtheiligt fühlte, sendete den Rest des untersuchten Weines, welchen der Apoth. N. dem Weinhändler returnirt hatte, an Apoth. Koch in Bingen, welchem es unmög-

lich war, auch nur eine Spur Blei in dem Weine zu entdecken. Koch glaubte jedoch zur Sicherstellung seiner Analyse den Vf. mit dem Sachverhalt bekannt machen und ihm den letzten Rest (ca. 60,0 Grm.) des Weines zusenden zu sollen. Auch Hager vermochte nicht eine Spur Blei in diesem Weine aufzufinden, doch glaubt er bei der Analyse auf den Umstand gestossen zu sein, welcher den Apoth. N. einen Bleigehalt erkennen liess. Um Spuren Blei in Flüssigkeiten nachzuweisen, aus denselben auszuscheiden und zu wägen, nimmt man seine Zuflucht zum Zink oder Magnesium. Auch Vf. hatte sowohl in 20,0 Grm. des Weines nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure einen sog. chemisch reinen Zinkstab und in 20 Grm. nach dem Versetzen mit verdünnter Salzsäure Magnesiummetall eingestellt. Während sich nach einem Tage der Zinkstab mit einer geringen schwarzen Decke überzogen hatte und in der agitirten Flüssigkeit auch zarte graue Metallpartikel herumschwammen, war das Magnesium gelöst und die Flüssigkeit klar und durchsichtig, bis auf einige wenige minutiöse schwarze Partikel, welche sowohl unlöslich in Salpetersäure waren, als auch in der Flammenhitze sich als reine Kohle erwiesen. Jener Zinküberzug und die Metallpartikel lösten sich in verdünnter Schwefelsäure in der Wärme unter Abtrennung von etwas Schwefel vollständig auf und die Lösung enthielt Blei, neben entfernten Spuren Cadmium. Es ergiebt sich aus diesem Beispiele, dass man bei forensischen analytischen Experimenten niemals vergessen soll, Parallelversuche anzustellen und sich die schweren Folgen eines Irrthumes in der Analyse zu vergegenwärtigen. (Pharm. Centralh. 18. 209.)

Ueber die Dampfdichten,

Antwort an H. Sainte-Claire Deville

von

Ad. Wurtz.

Deville sagt, dass es drei Kategorien von Körpern mit variabler Dampfdichte giebt: nämlich

1. Körper, deren Ausdehnungscoëfficient sich in Folge einer dimorphen Umwandlung ändert;

2. Körper, deren Ausdehnungscoëfficient sich in Folge einer isomeren Transformation ändert;

3. Körper, deren Ausdehnungscoëfficient mit dem Dissociationszustande, in dem sie sich befinden, variirt.

Vf. bemerkt zunächst, dass der Ausdruck Ausdehnungscoëfficient bisher nur auf eine physikalische Erscheinung Anwendung gefunden hat, nämlich auf die Vermehrung des Volums in Folge einer Temperaturerhöhung. In zahlreichen Fällen bringt die Wärme in Gasen oder Dämpfen unabhängig von der Ausdehnung eine chemische Wirkung hervor, nämlich eine Zersetzung oder eine Dissociation (theilweise Zersetzung). Dies ist, wie Deville bemerkt, beim Wasserdampfe der Fall, wenn derselbe stark erhitzt wird. Aber warum hat er diese Erscheinung nicht mit der Volumänderung in Vergleich gestellt, welche die Essigsäure, das Ozon und der Schwefel erleiden und welche von zwei Ursachen herrührt: 1. von der Ausdehnung durch die Wärme und 2. von der Dissociation durch die Wärme? Deville scheint diese beiden Erscheinungen zu confundiren oder wenigstens trennt er sie nicht genau genug bei der Essigsäure und beim Ozon und verschmilzt sie miteinander, indem er sagt, dass für beide Körper der Ausdehnungscoëfficient sich ändert. Bei einer ihrem Siedepunkte nahen Temperatur besitzt die Essigsäure eine grössere Dampfdichte als die, welche der Condensation ihres Moleküles auf 2 Volum entspricht. Wie soll man diese bedeutungsvolle Thatsache erklären? Man kann einfach sagen, dass bei dieser Temperatur die Moleküle der Essigsäure sich untereinander zu einer Art polymerer Verbindungen vereinigen können, und diese Thatsache ist im Einklange mit der anderen, dass die Essigsäure sich mit essigsaurem Kalium verbinden kann; aber in dem Maasse, wie die Temperatur steigt, spaltet sich diese Diessigsäure, welche

bei der Temperatur des Siedepunktes in dem Dampfe enthalten ist und dessen Dichte vermehrt, und wird bei 230° zu 2 Mol. Essigsäure von der normalen Dichte umgewandelt. Man kann aber auch mit HORSTMANN sagen, dass die Anomalie, welche die Dampfdichte der Essigsäure zeigt, einer Abweichung von dem Mariotte'schen Gesetze zuzuschreiben ist, wiewohl diese Abweichung ungewöhnlich gross ist. Wie dem auch sei, DEVILLE irrt sich, wenn er sagt, dass bei 230° und darüber hinaus die Essigsäure in einem dimorphen Zustande sich befinde.

Was das Ozon betrifft, so ist dieser Körper nicht ein Isomeres, sondern ein Polymeres des Sauerstoffes und wird durch die Wärme in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt, indem sich sein Molekül spaltet. Diese Spaltung veranlasst natürlich eine Volumveränderung, welche man nicht mit der physikalischen Erscheinung der Ausdehnung verwechseln darf.

Dieselben Bemerkungen finden auch auf den Schwefeldampf Anwendung. Zwischen +500 und 800° nimmt sein Volum nicht nur in Folge der Ausdehnung durch die Wärme zu, sondern auch weil er sich dissociirt. Das Molekül S_6, welches 2 Volumen einnimmt bei 500°, verwandelt sich in 3 Volumen S_2, von denen jedes bei 800° 2 Vol. einnimmt.

In Bezug auf die Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten in Folge der Dissociation will Vf. nur constatiren, dass DEVILLE eine Dissociation des Salmiakdampfes jetzt zugiebt. Aber warum denn sagen, dass sein Aequivalent 8 Vol. beträgt? Es ist nicht der Salmiak, welcher 8 Volumen entspricht, sondern seine Zersetzungsproducte, Chlorwasserstoff und Ammoniak.

Die Thatsache, dass das Cyanammonium in Dampfform Dissociation erleidet, wird sich einfach dadurch constatiren lassen, dass man einen Körper in den Dampf bringt, welcher Ammoniak entwickeln kann, z. B. ammoniakalisches Chlorsilber, nachdem man zuvor dessen Dissociationsspannung nach TROOST's Methode bestimmt hat.

Das Ammoniumsulphhydrat, welches DEVILLE Disulphhydrat nennt u. welches $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}S$ geschrieben wird, muss, wenn es 4 Volum (8 Volumäquivalente) einnimmt, vollständig in H_2S = 2 Vol. und NH_3 = 2 Vol. dissociirt sein. Was das Ammoniumsulphid $(NH_4)_2S$ betrifft, so scheint es nöthig, die Dampfdichte desselben nochmals von Neuem zu bestimmen. (C. r. 84. 1347.)

Ueber die atomistische Schreibweise,

Antwort an BERTHELOT

von

AD. WURTZ.

BERTHELOT sagt, das Ozon müsste sich nach des Vf's. Ansicht unter Entwickelung von Wärme bilden. Dies ist durchaus nicht der Fall. Wie beim Wasserstoffsuperoxyd lässt sich die Reaction, durch welche das Ozon entsteht und welche unter Wärmeabsorption Statt findet, sehr einfach erklären, wenn man der Arbeit der „Segregation" der Sauerstoffmoleküle O_2 Rechnung trägt.

$$2O_2 + O_2 = \underset{\text{Ozon}}{O_2O} + \underset{\text{Ozon}}{O_2O}$$

Man sieht ein, dass diese Reaction unter Absorption von Wärme Statt finden kann, wenn die Spaltung der Sauerstoffmoleküle mehr Wärme absorbirt, als durch die Ver-

bindung von O_2 mit O entwickelt wird. — Dem, was über das Dulong-Petit'sche Gesetz gesagt ist, will Vf. nichts hinzufügen. Er beruft sich auf das, was REGNAULT in seinem Cours élémentaire de Chimie 2. 343 darüber gesagt hat, und was sich folgendermaassen resumiren lässt: Die Spaltung der Formeln des Silberoxydes, Kalis, Natrons und Lithions wird durch die spec. Wärmen und durch den Isomorphismus gerechtfertigt. REGNAULT schliesst folgendermaassen: „Es ist hiernach wahrscheinlich, dass die Aequivalente der Alkalimetalle auf die Hälfte reducirt werden müssen, wir wollten indess diese Veränderung in dem Werke nicht vornehmen, bevor sie nicht von der grösseren Zahl der Chemiker adoptirt sein würde."

Heutzutage ist sie durch die Mehrzahl der Chemiker adoptirt; die atomistische Bezeichnungsweise ist ganz allgemein in allen Ländern Europa's in Gebrauch, und zwar sowohl in wissenschaftlichen Arbeiten wie in Lehrbüchern.

Vf. kommt jedoch nochmals auf die Frage, welche den Ursprung des Streites bildet, zurück. Er hat früher gezeigt, dass das Princip der Aequivalenz in der chemischen Bezeichnung nicht aufrecht erhalten werden kann, weil weder die kleinsten Theile der einfachen Körper (Atome), noch die der Verbindungen, welche in Reaction treten (Moleküle), noch die Reactionen selbst äquivalent sind. DEVILLE und BERTHELOT haben dies nicht widerlegt, ja noch mehr, BERTHELOT bestätigt dies implicite: Er ist genöthigt, den Begriff „multiple Aequivalente" einzuführen. Wir hätten demnach zwei Arten von Aequivalenten, die einfachen und die multiplen, und die multiplen sind den einfachen nicht äquivalent.

122 Thle. Antimon repräsentiren ein multiples Aequivalent des Antimons Sb, welches sich mit Cl_3 verbindet, während 39 Thle. ein einfaches Aequivalent von Kalium repräsentiren, welches sich mit 1 Cl verbindet. Sb und K sind nicht äquivalent und die obigen Zahlen sind nicht die wahren Aequivalente, sondern die Atomgewichte.

Das Gleiche gilt für die zusammengesetzten Körper. 108 Phosphorsäure repräsentiren ein multiples Aequivalent dieser Säure (PO_4H_3) in Beziehung auf 63 Salpetersäure (NO_3H), eine Zahl, welche dem einfachen Aequivalente des letzteren Körpers entspricht. Statt der widersprechenden Ausdrücke: einfache und multiple Aequivalente gebrauchen wir die Worte Atom- und Moleculargewichte.

Was das Atomgewicht des Kohlenstoffes betrifft, so hat BERTHELOT jüngst eine Erklärung davon gegeben, von welcher Vf. Act nimmt. Er bestätigt, dass dasselbe = 12 (d. i. ein multiples Aequivalent) ist, unter der Bedingung, dass man das einfache Aequivalent des Sauerstoffes gleich 8 nimmt. Vf. würde dies sofort zugeben, sobald BERTHELOT eine einzige mineralogische oder organische Verbindung nachweist, die 2 Vol. Dampf entspricht und in welcher der Sauerstoff mit dem einfachen Aequivalent O = 8 enthalten ist. Vf. erinnert BERTHELOT an das, was dieser selbst in seiner Synthèse chimique p. 165 über diesen Punkt geschrieben hat:

„In der organischen Chemie ist es vortheilhaft, die Transformation im Allgemeinen so auszudrücken, dass die Formeln der Körper solche Gewichtsmengen angeben, welche gleichen Gasvol. entsprechen; alle Chemiker sind über diesen Punkt einig. Das Aequivalent des Kohlenstoffes kann auch verdoppelt und mit seinem Atomgewichte 12 identificirt werden, wodurch alle Formeln sich vereinfachen. Für den Sauerstoff und den Schwefel ist es in der organischen Chemie sicher auch vortheilhaft, das Aequivalent zu verdoppeln; aber diese Vortheile scheinen in der anorganischen Chemie compensirt zu werden, weil die neue Bezeichnungsweise den Parallelismus der Reactionen zwischen den Chloriden, Sulphiden und Oxyden aufhebt. Sie complicirt daher die Vorgänge."

Die Unterscheidung, welche BERTHELOT hier in Bezug auf die organische u. die anorganische Chemie macht, scheint nicht wohl begründet. Eine gute Bezeichnungsweise in der organischen Chemie kann unmöglich für die anorganische verwerflich sein, und wenn der Parallelismus der Reactionen zwischen Chloriden und Oxyden nicht existirt, so ist es unnütz ihn zu respectiren. Vf. wiederholt, dass BERZELIUS und THENARD geschrieben haben: H_2O, CaO, BaO, PbO; $CaCl_2, BaCl_2, PbCl_2$, wie

wir dies heute thun. BERTHELOT hat den Vortheil der atomistischen Schreibweise so wohl verstanden, dass er sie in dem zweiten Buche seines Werkes über die organische Synthese benutzt hat. Um die Atomgewichte von den einfachen Aequivalenten zu unterscheiden, durchstreicht er die Buchstaben, wie man dies früher gethan hat und auch jetzt noch thut. BERTHELOT möge daher nur einen Schritt weitergehen und, indem er das Atomgewicht 12 für den Kohlenstoff C zugestanden hat, auch noch 16 für Sauerstoff annehmen, und damit wird der Frieden wieder hergestellt sein.

Endlich wirft BERTHELOT der Richtung, welche Vf. vertritt, vor, die chemischen Erscheinungen durch imaginäre Wesen, wie Hydroxyl, Carboxyl, Sulphuryl, Carbonyl zu erklären. Diese imaginären Wesen sind die Radicale, welche durch die Entdeckung des Cyans und des Kakodyls einen Körper erhalten haben, später von BERZELIUS angenommen und von LIEBIG und WÖHLER in ihrer classischen Arbeit über die Benzoylverbindungen weiter entwickelt worden sind. GERHARDT verwarf den Begriff Anfangs, erkannte ihn aber nach den Entdeckungen von WILLIAMSON an. Dies ist die Ansicht, welche BERTH. bekämpft. Es ist wahr, dass das Benzoyl, das Hydroxyl, das Aethyl u. viele andere Radicale, welche wir in den Verbindungen annehmen, imaginäre Wesen sind. Aber weshalb nennt BERTH. das Sulphuryl und das Carbonyl (er hätte auch das Aethylen hinzufügen können)? Dieselben sind bekannt: Es sind die schweflige Säure, das Kohlenoxyd und das ölbildende Gas. Uebrigens hat die Annahme der Radicale, wie jeder weiss, auf die Weiterentwickelung der Wissenschaft einen ausserordentlichen Einfluss geübt, und es ist vergeblich, wenn BERTH. versuchen will, ihn zu leugnen. Doch handelt es sich in gegenwärtigem Streite, dessen Gegenstand die chemische Schreibweise ist, um diese Frage nur nebenbei. (C. r. **34.** 1349.)

Ueber die Schreibweise von Berzelius,

von

BERTHELOT.

WURTZ sagt, dass BERZELIUS die Oxyde und Chloride ebenso wie die modernen Atomisten geschrieben habe. Dies ist indess ungenau; denn die beiden Schreibweisen sind in Wahrheit sehr verschieden. BERZ. schrieb die metallischen Oxyde KO, NaO, CaO, PbO, AgO, also alle auf dieselbe Weise, ohne sie in zwei Gruppen K_2O, Ag_2O und CaO, PbO zu theilen. Er schied auch die Chlorüre auf die gleiche Weise: K$\cancel{\text{Cl}}$, Ca$\cancel{\text{Cl}}$, Pb$\cancel{\text{Cl}}$, Ag$\cancel{\text{Cl}}$ und nicht KCl, AgCl gegen $CaCl_2$, $PbCl_2$. Solche Formeln lassen mit grosser Deutlichkeit die äquivalenten Beziehungen unter den Oxyden, Sulphiden und Chloriden erkennen. Aber BERZ. durchstrich die Symbole des Chlors, Wasserstoffes, Stickstoffes etc., um zu gleicher Zeit die Beziehungen der Volumverhältnisse dieser Gase (1 Aeq. = 2 Volumen, d. h. 2 Atomen) zu dem Sauerstoffe (1 Aeq. = 1 Vol., d. h. 1 Atom) hervortreten zu lassen. Er schrieb deshalb das Wasser $\cancel{\text{H}}$O und die Salzsäure $\cancel{\text{H}}$$\cancel{\text{Cl}}$.

Anstatt die Oxyde des Stickstoffes in zwei Gruppen zu theilen: N_2O, N_2O_3, N_2O_5 und NO_2, NO_4 schrieb sie BERZELIUS: $\cancel{\text{N}}$O, $\cancel{\text{N}}O_2$, $\cancel{\text{N}}O_3$, $\cancel{\text{N}}O_4$, $\cancel{\text{N}}O_5$, um dadurch das Gesetz der multiplen Proportionen und zu gleicher Zeit das Gay-Lussac'sche Gesetz über die Volumverhältnisse der Elemente zur Anschauung zu bringen.

Die Berzelius'sche Schreibweise bietet also den Vortheil dar, auf einen Blick die Gewichtsverhältnisse, die Volumverhältnisse und die multiplen Proportionen auszudrücken. Die moderne Schreibweise verwirrt die letzteren vollständig (Oxyde des

Stickstoffes) und schliesst sich weder an die äquivalenten Gewichtsverhältnisse (2 Classen von Metallen) noch an die Volumverhältnisse (Quecksilber- u. Cadmiumdampf) an. (C. r. 84. 1407.)

Ueber das Aequivalent der organischen Verbindungen,

von

BERTHELOT.

Man hat gesagt, dass das Aequivalent der organischen Verbindungen in Widerspruch stehe mit den anorganischen Formeln, indem die organischen Formeln in Bezug auf die letzteren doppelt so gross seien. Es wäre nicht nöthig, heute an eine vergessene Ansicht zu erinnern, wenn WURTZ dieselbe nicht in seiner letzten Arbeit reproducirt hätte, indem er sagte, dass bei keiner Reaction der organischen Chemie eine Menge Wasser entstehe, dessen Gewicht durch die Formel HO = 9 auszudrücken ist. Vf. erklärt dies für einen offenbaren Irrthum, welchen man nicht länger bestehen lassen darf. In der That ergiebt sich diese Wassermenge HO = 9 als ein normales Resultat bei sehr vielen Reactionen, bei solchen allerdings, welche die Atomisten schliesslich vergessen haben, nachdem sie zuvor stillschweigend übereingekommen sind ihrer nicht mehr zu gedenken, obgleich dieselben nicht weniger reell als die übrigen sind. Als Beispiel sei die Bestimmung des Aequivalentes der Essigsäure gewählt. Alle Chemiker betrachten dasselbe gleich 60. Man bestimmt es nach verschiedenen Methoden, von denen die folgenden die wichtigsten sind:

1. Man bestimmt das Gewicht Essigsäure, welches fähig ist, 1 Aeq. (1 Grm.) Wasserstoff durch Auflösung eines Metalles (Zink, Eisen, Kalium etc.) zu erzeugen:

$$C_4H_4O_4 + Zn = C_4H_3ZnO_4 + H.$$

Dies ist genau die Methode, welche man für die Salzsäure und die übrigen einwerthigen mineralischen Säuren anwendet.

Wenn man das Moleculargewicht der Essigsäure als dasjenige Gewicht definirte, welches fähig ist, 1 Mol. Wasserstoff, also 2 Grm., in Freiheit zu setzen, so wäre das Moleculargewicht der Essigsäure nothwendig = 120, d. i. das Doppelte des Aequivalentes. Dieses Raisonnement ist identisch mit dem, welches WURTZ anstellt bei der Bestimmung des Moleculargewichtes des Kaliums:

$$(K)_2 + 2HCl = 2KCl + H_2,$$
$$(C_4H_4O_4)_2 + Zn_2 = (C_4H_3ZnO_4)_2 + H_2.$$

2. Man bestimmt das Gewicht Essigsäure, welches fähig ist, 1 Aeq. Wasser, also 9 Grm., auszuscheiden, indem die Säure auf ein Oxyd (Kalk, Baryt, Zinkoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd) wirkt:

$$C_4H_4O_4 + AgO = C_4H_3AgO_4 + HO.$$

Das ist dieselbe Methode wie für die mineralischen Säuren.

Wenn man im Gegentheile das Moleculargewicht der Essigsäure als dasjenige Gewicht annehmen will, welches 1 Mol. Wasser, also $H_2O_2 = 18$, abspaltet, so würde das Moleculargewicht der Essigsäure nothwendig auf 120 erhöht werden müssen: $(C_2H_4O_2)_2 + Ag_2O = (C_2H_3AgO_2)_2 + H_2O.$

Dieser Schluss ist eine logische Consequenz der atomistischen Schreibweise.

Man sieht, dass in der organischen so gut wie in der anorganischen Chemie das Aequivalent des Wassers, HO = 9, das des Wasserstoffes, H = 1, und das der Essigsäure, $C_4H_4O_4 = 60$, drei correlative Gewichte repräsentiren. Dasselbe lässt sich für den Alkohol, $C_4H_6O_2$, das Aethylen, C_4H_4, und für alle diejenigen Körper

durchführen, welche durch Einwirkung auf Kalium 1 Grm. Wasserstoff entwickeln oder sich direct mit 1 Aeq. HCl = 36,5 verbinden. Diese Art der Beweisführung, welche auf directe Vereinigung oder äquivalente Substitutionen gegründet ist, lässt sich auf alle organischen Körper ausdehnen. (C. r. 84. 1472.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber ein neues Dinaphtyl; von W. Smith. Wenn Naphtalin für sich oder mit einem flüchtigen leicht zersetzbaren Chloride stark erhitzt wird, so entsteht neben Isonaphtyl eine gelbe, in Petroleumäther lösliche Substanz. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung im Petroleumäther schieden sich Krusten von warzenförmigen Krystallen ab. Diese lieferten ein durchscheinendes hellgelbes harziges Destillat. Durch fractionirte Krystallisation konnte man daraus drei verschiedene Salze abscheiden, deren Schmelzpunkte 75°, 147° und 250—255° waren. Letzterer bildet braune durchscheinende Tafeln und ist mit prächtig blauer Fluorescenz in Benzol oder Alkohol löslich. Vf. ist der Ansicht, dass dieser Körper mit Lossen und Otto's polymerem Dinaphtyl identisch ist. Der bei 147° schmelzende Körper ist ein isomeres Dinaphtyl, ebenfalls von Lossen durch Einwirkung von Mangan und Schwefelsäure auf Naphtalin erhalten Es siedet bei 300°. Der bei 75° schmelzende Körper endlich ist ein drittes Dinaphtyl. Man kennt demnach bis jetzt folgende isomere Dinaphtyle: 1. Isodinaphtyl, $\beta\beta$, Schmelzp. 187°; krystallisirt in schönen rhombischen Tafeln, ist schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in siedendem Petroleumäther u. Benzol. 2. Lossen's Dinaphtyl, $\alpha\alpha$, Schmelzp. 147° (Smith), 154° (Lossen); krystallisirt, ist löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Petroleumäther und Benzol. 3. $\alpha\beta$-Dinaphtyl, Schmelzp. 75°; krystallisirt sehr schwer, und ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther. (Chem. N. 35. 271.)

Ueber Versilberung von gläsernen Hohlgefässen, Glasplatten etc.; von Himly. Man löst 17 Thle. salpetersaures Silber und 28 Thle. weinsaures Kalinatron, jedes für sich in einer beliebigen Menge destillirten Wassers auf und giesst beide Auflösungen zu einander. Der sofort entstehende käsige Niederschlag fällt in wenigen Minuten krystallinisch zusammen. Nachdem sich derselbe gut abgesetzt hat, wird die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen und zwei bis drei Mal unter jedesmaligem Umschütteln durch destillirtes Wasser ersetzt. Nachdem so das weinsaure Silber ausgewaschen ist, setzt man noch einmal eine kleinere Menge destillirtes Wasser hinzu und verwahrt dieses Gemisch zur späteren beliebigen Verwendung in einem verschlossenen Glase, am besten vor Licht geschützt. Bei dem Gebrauche schüttelt man stark um, giesst einen Theil in ein zu verkorkendes Glas ab und fügt unter fortwährendem Umschütteln sehr verdünntes Ammoniak hinzu. Für das absolut sichere Gelingen der Versilberung kommt alles darauf an, jeden Ueberschuss an Ammoniak in der sich bildenden Lösung zu vermeiden. Sollte dies nicht geschehen sein, so muss wiederum etwas von dem Silbersalze hinzugefügt werden, so dass unter allen Umständen ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt. Schon nach wenigen Minuten lässt sich der Anfang der Versilberung an der Wand des Gefässes beobachten, welche man nun dadurch verlangsamt, dass man die Flüssigkeit mit einer grösseren Menge destillirten Wassers verdünnt, welches dem gewünschten Volumen des zu versilbernden Gefässes entspricht. Das noch im Ueberschusse vorhandene Silbersalz setzt sich unter Schwärzung rasch zu Boden, worauf man die klare Flüssigkeit in oder auf die zu versilbernden Glasgegenstände giesst. Dieselbe fängt nun an zu arbeiten, und erscheinen dann die Gegenstände innerhalb 20 Minuten schon aufs schönste versilbert. (Pharm. Centralhalle 18. 141.)

Phosphorescenz der Chininsalze; von X. Landerer. Wird schwefelsaures Chinin auf einem Silberteller und untergelegtem Glanzpapier vorsichtig auf 40—50° R. erwärmt und sodann im Dunklen mit einem Glasstabe gerührt, so zeigt sich eine sehr schöne Phosphorescenz, die mehrere Minuten, bis zur Abkühlung, anhält. Baldriansaures Chinin zeigt diese Phosphorescenz schon ohne Erwärmen. Zerreibt man solche Krystalle in einem Mörser oder mehr stossweise drückend, so entsteht bei jedem Stosse ein phosphorisches Leuchten, wie Vf. schon vor mehreren Jahren beobachtete; jedoch scheint dies Verhalten nur dasjenige Salz zu besitzen, welches aus der Säure, aus der Baldrianwurzel erhalten, bereitet wurde. Als Verfälschung für Chin. valerianicum beobachtete Vf. in Griechenland Chin. muriatic. c. Ol. Valerianae oder auch Acid. valerianic. Chinin. aceticum mit Baldrianöl gesättigt hat sehr grosse Aehnlichkeit mit Chin. valerianicum. (Arch. Pharm. [3] 10. 322.)

Ueber die Einwirkung flüchtiger Metallchloride auf Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur; von W. Smith. Vf. liess Antimontrichlorid und Zinntetrachlorid auf Naphtalin, Benzol und Toluol einwirken, indem er die gemischten Dämpfe durch rothglühende Röhren leitete. Die Dämpfe des siedenden *Benzols* passirten einen Ballon, welcher siedendes Antimontri-

chlorid enthielt und traten dann in die erhitzte Röhre ein, welche mit Bimsstein und Porcellanstücken gefüllt war. Die Producte dieser Reaction wurden in eine Vorlage geleitet, welche mit einem Liebig'schen Kühlrohre verbunden war. Das in der Vorlage angesammelte Product wurde von Neuem in die Benzolflasche zurückgegossen, eine neue Menge Antimontrichlorid in die andere Flasche gebracht, die Destillation ein zweites und dann noch ein drittes Mal ausgeführt. Die erwartete Reaction war $6\,C_6H_6 + 2\,SbCl_3 = 3\,(C_6H_5)_2 + 6\,HCl$. Das aus dem rohen Reactionsproducte abgeschiedene und gereinigte Diphenyl schmilzt bei 70° und siedet bei 243°. Die Ausbeute war etwas grösser, als wenn man Benzoldampf für sich durch die rothglühende Röhre leitete; doch war sie nicht völlig befriedigend und deshalb wurde die Destillation mit Zinnchloriddämpfen versucht. Unter Anwendung von 52 Grm. des letzteren und 62,4 Grm. Benzol erhielt man eine sehr reichliche Ausbeute. — *Toluol* und Antimonchlorid gaben ein öliges zwischen 270 und 320 siedendes Destillat von einem sehr unangenehmen, an verbrannte Milch erinnernden Geruche. — *Naphtalin.* 77 Grm. desselben wurden mit 46 Grm. $SbCl_3$ in der beschriebenen Weise destillirt (3 Mal), wodurch man 37,4 Grm. eines Rohproductes erhielt, aus welchem sich 24,2 Grm. gelbliche Krystalle von *Isodinaphtyl* abscheiden liessen. Bei der Destillation des Naphtalins mit Zinchlorid wurde eine grosse Ausbeute von Isonaphtyl erhalten, doch ist das Verfahren nicht so bequem als mit dem Antimontrichlorid. (Chem. N. **35.** 271.)

Technische Notizen.

Verfälschung von Kautschukwaaren. Im Laboratorium des Gewerbevereins zu Crimmitschau wurden untersucht 8 Saugpfropfen und eine Figur, wie sie als Spielzeug für Kinder dient, sämmtlich aus verschiedenen Crimmitschauer Geschäften zu den Preisen von je 12 bis 25 Pf. entnommen. 7 der Pfropfen waren schwarz, der achte besass ein grauweisses Aussehen. Letzterer wurde, da schon sein Aeusseres auf fremde Beimischung schliessen liess, zuerst untersucht; er ergab 70,5 p. c. erdige fremde Beimischung und 29,5 p. c. verbrennbare Substanz. Der bei dem Verbrennen erhaltene Rückstand von 70,5 p. c. bestand der Hauptsache nach aus Zinkoxyd, im Reste war Baryt enthalten. Von den 7 anderen Pfropfen von schwarzem Aussehen waren 6 im Preise von 12 bis 15 Pf. pro Stück jedenfalls absichtlich nicht verfälscht, da sie nur 7 bis 15 p. c. unverbrennbare Masse enthielten, die bei einzelnen der Hauptsache nach aus Antimon bestehen mochte. Blei war in keinem nachzuweisen. Der achte Pfropfen liess beim Verbrennen nur Spuren eines Rückstandes zurück und war sonach von der ganzen Sammlung der einzige empfehlenswerthe; mittels Schwefelkohlenstoffes liess sich aus ihm kein Schwefel extrahiren. Die Figur endlich, welche als Kinderspielzeug dienen soll, hinterliess ebenfalls einen 70 p. c. noch weit übersteigenden Rückstand, der im Wesentlichen aus Zinkoxyd bestand; sie muss ausserdem aber mit Rücksicht darauf, dass bekanntlich Kinder derartige Spielsachen in den Mund zu nehmen pflegen, auch noch deshalb als schädlich bezeichnet werden, weil sie stellenweise mit einer gelben Farbe angepinselt war, die der Hauptsache nach aus chromsaurem Bleioxyd bestand. (Pharm. Centralh. **18.** 137.)

Die Naphtaquellen in der Nähe Baku's (Transkaukasien). Das Vorkommen erscheint unerschöpflich; an manchen Stellen springen im Sommer Naphtafontainen 100 Fuss hoch und fliesst dann die Naphta meist unbenutzt ab, da man diese grossen Quantitäten nicht sammeln kann. Im Jahre 1874 waren bei Baku 180 Fabriken im Betriebe, von denen jedoch manche kleinere unter dem Drucke der Concurrenz des amerikanischen Petroleums eingestellt worden sind. Der Durchschnittspreis des Petroleums zu Baku wird zu 1 Rubel 10 Kopeken für das Pud angegeben; die Transportkosten bis Moskau stellen sich auf 54 Kopeken für das Pud. Durch Einführung besserer Transportmittel würde das Petroleum Baku's mit dem amerikanischen auf dem Weltmarkte concurriren können. Die beiden grössten Fabriken befinden sich zu Surakh Khana, 8 Werst von Balakhana, wo man die der Erde entströmenden Gase statt Brennmaterial benutzt. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **36.** 179.)

Sprengmittel; von Morgan-Brown. (Engl. Patent.) Sägepulver wird mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure und Kalisalpeter imprägnirt, getrocknet und je 10 Gewthle. des so imprägnirten Pulvers vermengt man mit $17^1/_2$ Kalisalpeter, $17^1/_2$ Natronsalpeter und $7^1/_2$ Schwefel. Die Imprägnirlösung enthält $^1/_2$ Gewthle. Pikrinsäure, ebensoviel Kalisalpeter, in 36 Wasser, für je 15 Sägepulver. Dieses Sprengmittel wird vom Patentinhaber *Heraklin* genannt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1168.)

Sprengmittel; von H. E. Newton. (Engl. Pat.) Gegenstand dieses Patentes ist, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Nitroglycerin in eine teigige oder feste Masse umzuwandeln, ohne eine allzugrosse Menge unwirksamen Stoffes einzuführen. Es wird dies nun durch Hinzufügen von Schiessbaumwollecollodion, in einer Mischung von Aether und Alkohol gelöst, bewerkstelligt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleiben in dem Sprengmittel nur 1—4 p. c. einer fremden Substanz zurück. Dynamit enthält etwa 25 p. c. unwirksamen Stoffes. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1169.)

Darstel. v. Alizarinfarbstoffen; v. A. M. Clark. (Engl. Pat.) Die Farbstoffe, deren Darstellungsweise in dieser Specification skizzirt wird, sind 1. Oxyalizarin, 2. Mono-, Di- und Trinitroalizarin, 3. Mono-, Di- und Trinitroxyalizarin, 4. Chloroxyalizarin. Die Bereitung des *Oxyalizarins* ist die folgende: Alizarin, natürliches oder künstliches, wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst; der kalten Lösung setzt man Salpetersäure, frei oder in Salzform, zu, am besten etwa 26 p. c. des trocknen Alizarins; erhitzt dieselbe allmählig, bis eine herausgenommene Probe in Pottasche gelöst hellroth erscheint und lässt die Masse in dünnem Strahle in eine grössere Menge Wasser strömen. Das in Flocken sich abscheidende Oxyalizarin wird nun gewaschen und getrocknet. — Die *Nitroalizarine* entstehen durch Zusatz von 1,2 oder 3 Aeq. Salpetersäure zu einer kalt gehaltenen Lösung von 1 Aeq. Alizarin in Schwefelsäure. Oxyalizarin giebt bei ähnlicher Behandlung die drei Nitroxyalizarine. Die Substitution von Chlor- und Ueberchlorsäure für die Salpetersäure liefert die Oxychlorabkömmlinge. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1168.)

Untersuchungen über die Verunreinigung der Luft durch künstliche Beleuchtung und über die Vertheilung der Kohlensäure in geschlossenen Räumen; von F. Erismann. In einem 10 C.-M. grossen nur mit natürlicher Ventilation versehenen Raume des Münchener Laboratoriums wurden Leuchtgas, Stearinkerzen, Petroleum und Rüböl der Untersuchung unterworfen, indem die bei der Verbrennung genannter Materialien in dem Raume befindlichen CO_2- und CH_4-Mengen direct bestimmt wurden. Selbstverständlich stellen die so gefundenen Zahlen nur kleine Bruchtheile der rechnungsmässig von den Leuchtstoffen producirten CO_2 dar, wegen der ergiebigen insensiblen Ventilation, aber das Verhältniss dieser Zahlen zu einander bleibt in beiden Fällen nahezu dasselbe. Es ergab sich nun, dass, gleiche Lichtstärke vorausgesetzt, die Luft durch gutes Petroleum am wenigsten, durch Stearinkerzen am meisten verunreinigt wird und dass letztere namentlich relativ viel CH_4 liefern. Dieser Reichthum an unvollkommenen Verbrennungsproducten hängt vermuthlich mit der niedrigen Temperatur der Kerzenflamme zusammen. Rüböl und Leuchtgas stehen in der Mitte und untereinander ziemlich gleich. Die unter den obwaltenden Versuchsbedingungen für Petroleum, Leuchtgas, Rüböl und Stearinkerzen gefundenen CH_4-Mengen verhielten sich (auf 6 Normalkerzen als Lichteinheit berechnet) wie 1 : 4 : 4 : 7 und die CO_2-Mengen wie 1 : 1,05 : 1,94 : 2,36. Was die Vertheilung künstlich producirter CO_2 im geschlossenen Raume angeht, so fand Vf. wie früher Forster, dass sie ihrer Schwere entsprechend in den unteren Luftschichten am reichlichsten vorhanden ist und nach oben hin ziemlich rasch abnimmt. Ist die CO_2 aber stark erhitzt, wie z. B. wenn sie durch das Brennen von Leuchtstoffen entwickelt wird, und ist auch die Temperatur der oberen Luftschichten erhöht, dann steigt das Gas in überwiegender Menge in die oberen Luftschichten, um erst nach seiner Abkühlung zu sinken und sich in gewöhnlicher Weise zu vertheilen. (Ztschr. f. Biol. **12**. 315; Med. C.-Bl. **15**. 492.)

Eine neue rationelle Wasserreinigungsmethode; nach E. Bohlig. Das vom Vf. vorgeschlagene neue Mittel ist ein Magnesiumpräparat, dessen grosse Bedeutung für Wasserreinigungszwecke von R. v. Wagner, R. Boettger, R. Fresenius anerkannt wurde und dessen Anwendung sich in der Praxis seit Herbst vorigen Jahres an zwei Dampfkesseln in Eisenach in glänzendster Weise bewährt hat. Das Präparat, welches in einfachster Weise dem zu reinigenden Wasser genau angepasst werden kann, besitzt die Eigenschaft sehr grosser Unlöslichkeit im Wasser (nach Fresenius erfordert 1 Thl. Magnesia 55,000 Thle. kaltes oder warmes Wasser, um gelöst zu werden, nach Bineau 100,000 bis 200,000 Thle. Wasser), wirkt auf Erddibromate sowohl wie auf Gyps in erhöhter und gewöhnlicher Temperatur energisch, setzt sich so rasch ab, dass vollständige Klärung innerhalb 10 bis 30 Minuten eintritt. Aus diesen Eigenschaften erklären sich die bedeutenden Vorzüge, welche das neue Reinigungsmittel allen anderen bis jetzt vorgeschlagenen voraus hat, ganz von selbst. Die Vorzüge sind die folgenden: 1. Die Einrichtung zur Wasserreinigung ist die denkbar einfachste, indem in Folge des raschen Klärens nur ein verhältnissmässig kleines Bassin, Holzkufe u. dergl. in der Nähe des Kessels aufgestellt zu werden braucht, in welche bis auf den Boden ein Dampfrohr reicht zum Anwärmen und Umrühren nach jeder frischen Füllung. Das Saugrohr der Kesselspeisepumpe mündet einige Fuss über dem Boden; eine Filtration ist nicht nöthig. 2. Das Reinigungspräparat, weil unlöslich, braucht nicht, wie bei anderen Methoden, jedem Wasserquantum zugewogen zu werden, sondern der Zusatz erfolgt ca. von 8 zu 8 Tagen in sicherem Ueberschusse, was eine Analyse des zu reinigenden Wassers und dessen Verdampfungsmenge pro Tag ca. ein für allemal entscheidet. 3. Alle Eisentheile werden so sicher vor Rost geschützt durch das gereinigte Wasser, dass dieselben metallisch blank erhalten bleiben und die geringe Menge Schlamm, welches sich durch langes Eindampfen abscheidet, völlig weiss und eisenfrei erscheint. 4. Bei Vornahme der Reinigung ist es nicht nöthig, bereits vorhandenen Kesselstein zu entfernen, indem derselbe durch das gereinigte Wasser resp. dessen nicht Kesselstein bildenden Magnesiumsulphats einem gründlichen Zermalmungsprocesse unterworfen wird und als Schlamm ausgeblasen werden kann. Die Wirkung ist eine erstaunliche aber hinreichend erklärt durch das oppositionelle Verhalten der Magnesiasalze gegen Kalkverbindungen bei verschiedenen Temperaturen. 5. Das neue Reinigungsmittel ist bedeutend billiger als alle übrigen bekannten, einmal wegen des niedrigen Preises an und für sich, vorzüglich aber wegen des sehr niedrigen Aequivalentes des Magnesiums. Beispielsweise entsprechen in ihrer Einwirkung auf den Gyps der zu reinigenden Wässer: 25 Thle. des Präparates mit 131 Thln. Chlorbarium. Der Verkauf dieses neuen, in Europa und Amerika durch Patente geschützten Mittels hat die Firma Wirth u. Co. in Frankfurt a. M. übernommen. (Pol. Notizbl. **32**. 228.)

Behandlung von Indigo; von G. H. Underwood. (Engl. Pat.) Der Farbstoff wird mit Wasser, dem ein Aetzalkali zugesetzt worden, verrieben; der teigigen Masse fügt man Phosphor (entweder amorphes Pulver oder in Schwefelkohlenstoff gelöst) zu und verwendet dieselbe so zum Färben und Drucken von Zeugen. In der subsequenten Behandlung mit Dampf wird der Indigo nun reducirt und in den darauffolgenden Processen zur bekannten indigoblauen Farbe oxydirt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1169.)

Die Bergwerksproduction Oesterreichs im Jahre 1876.

a. *Bergwerksproducte:*

	Productionsmenge in Mtr.-Ctr.	Werth in Gulden
Golderz	1750,86	12282
Silbererz	84676	2,479963
Quecksilbererz	319454	1,098585
Kupfererz	45612	252220
Eisenerz	5,549656	2,023855
Bleierz	76625	1,099372
Nickel- und Kobalterz	973	20854
Zinkerz	264577	447912
Zinnerz	11720	—
Wismutherz	35,49	510
Antimonerz	456	6373
Arsenikerz	2813,38	4063
Uranerz	68,76	44719
Chromerz	299	2196
Schwefelerz	98424	106949
Alaun- und Vitriolschiefer	1,134634	78047
Braunstein	67817	74229
Bergöl	10640	55972
Graphit	127171	513345
Asphalt	1271	1574
Braunkohlen	69,333818	14,726600
Steinkohlen	49,343349	18,448625

b. *Hüttenproducte:*

Gold	0,136	17388
Silber	251,660	2,355276
Quecksilber	3753,52	1,092029
Kupfer	4419	427522
Frischroheisen	2,328727	12,055419
Gussroheisen	401731	3,104192
Blei	42910	1,115033
Glätte	32377	747827
Nickel	221	34346
Zink	39791	949101
Zinn	2074	196975
Wismuth	0,85	612
Antimon	1446	52130
Arsenik	268,5	6716
Urangelb	46	95738
Schwefel	3470	34329
Eisenvitriol	14650	44894
Alaun	19302	164302
Mineralfarben	13668,4	43325

Ueber die Production im Jahre 1875 vergl. S. 128.
(Stat. Jahrb. d. k. k. Ackerbauminister. für 1876; Oesterr. Ztschr. **25.** 324.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Gieseckke & Devrient in Leipzig.

№ 35. Chemisches 29. August 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Gramme, Untersuchung über den *Gebrauch von magnetoelektrischen Maschinen mit continuirlichen Strömen.* Die vom Vf. construirten magnetoelektrischen Maschinen werden schon seit längerer Zeit in galvanoplastischen Anstalten zur Erzeugung des elektrischen Stromes benutzt. Da die Spannung des Stromes rasch mit der Umdrehungsgeschwindigkeit der Maschine wächst, so kam er auf den Gedanken, mehrere Bäder hinter einander zu verbinden, so dass der Strom dieselben nach und nach passirt, also abweichend von der allgemein gebräuchlichen Weise, nach welcher sich der Strom theilen muss, um die Bäder gleichzeitig zu passiren. Er veranlasste deshalb mehrere Industrielle, nach dieser Richtung Versuche anzustellen. Dieselben haben dargethan, dass auf diese Weise die elektrolytische Arbeit bedeutend gesteigert werden kann. WOHLHILL in Hamburg erhielt mit hintereinander verbundenen Bädern einen Niederschlag von 43 Kgrm. Silber in der Stunde bei Aufwand von 15 Pferdekräften, also pro Stunde und Pferd 2,86 Kgrm., während man nach der alten Methode nur 0,6 Kgrm. pro Stunde und Pferd niederschlägt. Mehrere Versuchsreihen mit Kupfervitriol bestätigten dieses Resultat. Wurden die Bäder in der alten Weise verbunden, so war die Menge des niedergeschlagenen Kupfers bei den verschiedenen Versuchen nahezu dieselbe und nie höher als 1,45 Grm. per Kilogrammmeter u. Stunde. Wurden dagegen die Bäder hintereinander verbunden (die Zahl derselben variirte zwischen 1 und 48), so erhielt man für denselben Kraftaufwand Kupfermengen, welche zwischen 1,58 und 23,18 schwankten. JAMIN erinnert in Bezug auf diese Versuche, dass schon ARN. THENARD am 9. April d. J. der Pariser Akademie über Versuche berichtet hat, welche ein gleiches Resultat ergeben hatten. (C. r. **84**. 1386.)

H. C. Vogel, *Spectral-photometrische Untersuchungen* insbesondere zur Bestimmung der *Absorption der die Sonne umgebenden Gashülle.* (Berl. Monatsber. 1877. 104.)

P. Chastaing, Studien über den *Einfluss des Lichtes bei den chemischen Wirkungen, insbesondere bei den Oxydationen.* Vf. hat die Einwirkung des Lichtes auf zahlreiche Körper und Reactionen eingehend studirt und ist zu folgenden allgemeinen Resultaten gelangt: 1. Die chemische Wirkung des Spektrums auf die binären Verbindungen der Metalloide und Metalle und auf die Salze wird durch zwei Curven dargestellt: Die eine entspricht der reducirenden, d. h. der oxydirenden oder hydrogenirenden Wirkung und liegt auf der Seite des Violet: es ist die gewöhnliche chemische Curve; die andere repräsentirt die oxydirende oder deshydrogenirende Wirkung und ist auf der Seite des Roth gelegen. 2. Die chemische Wirkung auf der rothen Seite des Spektrums ist weniger hervortretend als die auf der violetten, woraus sich erklärt, weshalb die Wirkung des weissen Lichtes an Intensität nahezu der des violetten Lichtes gleich ist. 3. Der Einfluss des grünen Strahles auf die Salze ist ein reducirender. 4. Es existirt ein Punkt, wo die chemische Wirkung gleich Null ist. Derselbe liegt zwischen den Linien D und E. 5. Der Einfluss einer Strahlung auf ein Salz ist immer derselbe, indem die Strahlung absorbirt wird. 6. Die entgegengesetzten

Fälle sind die Folgen secundärer chemischer Wirkungen, welche durch die erste vom Lichte hervorgebrachte Reaction und nicht durch das Licht selbst veranlasst werden. 7. Die photochemische Wirkung auf die organischen Körper ist verschieden. Sie wird durch eine continuirliche Oxydationscurve dargestellt, welche von der Dunkelheit bis zum Violet zunimmt. 8. Die mittlere Wirkung der extremen Strahlen kann durch folgende Werthe ausgedrückt werden, wenn man die Oxydation in der Dunkelheit = 1 setzt: im Roth etwa 2, im Violet 3 und mehr. 9. Gewöhnlich erfolgt die photochemische Wirkung auf ein Gemenge organischer Substanzen und Salze in dem gegebenen Sinne u. entspricht der Summe der beiden Einzelwirkungen (auf die metallischen und auf die organischen Körper), aber die Intensität ist grösser in Rücksicht auf den status nascens. 10. Da die photochemische Wirkung gleich der Summe der Reactionen ist, so folgt, dass man ein Salz durch alle Strahlen reduciren kann, vorausgesetzt, dass die oxydirende Wirkung eines einfachen Lichtstrahles auf die organische Substanz grösser ist als die oxydirende Wirkung auf das Salz, wenn dieses in eine oxydirende Strahlung gebracht wird. Die organische Substanz bemächtigt sich dann des Sauerstoffes oder des elektronegativen Elementes des Salzes. 11. Die fluorescirenden Strahlen repräsentiren nur einen Theil gewisser Strahlen, welche zuerst absorbirt und dann wieder zurückgegeben werden; denn dieselben Strahlen, welche die Fluorescenz erzeugen, bringen auch eine chemische Arbeit hervor. 12. Beim schwefelsauren Chinin insbesondere wandeln die Strahlen, welche die Fluorescenz erzeugen, eine beträchtliche Menge des Chinins in Chinicin um. 13. Die Wärme, welche diese Strahlen begleitet, ist bei dieser Reaction fast gleich Null. 14. Der Einfluss des Lichtes bei der Bildung der Aether ist von Anfang an schwach und wird mit der Zeit fast gleich Null, und zwar schon vor der Grenze der Aetherification. (Ann. Chim. Phys. [5] **11**. 145.)

Weinhold, Ueber *praktische Verwendung des elektrischen Lichtes.* (Schluss von S. 369.) Vf. fügt seinen früheren Mittheilungen noch Notizen über Beleuchtungsresultate in Fabriken und auf öffentlichen Plätzen hinzu, wonach es unzweifelhaft erscheint, dass es durch zweckmässige Abänderungen der dynamoelektrischen Maschinen gelungen ist, mittels mechanischer Arbeit starke elektrische Ströme für Beleuchtungszwecke billig u. mit genügender Sicherheit herzustellen. (D. Ind.-Ztg. 1877. 264.)

2. Allgemeine Chemie.

D. Gernez, Ueber den *Einfluss einer mechanischen Arbeit auf die Entstehung von Salzhydraten mit verschiedenem Wassergehalte.* (C. r. **84**. 1389.)

Jul. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen: 24. Ueber *Platin* u. *Palladium.* In den folgenden Tabellen sind die aus der Untersuchung über die Platinverbindung erhaltenen Werthe zusammengestellt:

a. Bildungswärme der Haloiddoppelsalze des Platins.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
$(Pt,Cl_4,2KCl)$	89500 Cal.	Dem Chlorid und Bromid entsprechende wasserfreie Salze
$(Pt,Br_4,2KBr)$	59260	
$(Pt,Cl_4,2NaCl)$	73720	
$(Pt,Br_4,2NaBr)$	46790	
$(Pt,Cl_4,2NaCl,6H_2O)$	92890	Wasserhaltiges Natrium-Platinchlorid und -Platinbromid
$(Pt,Br_4,2NaBr,6H_2O)$	65330	
$(Pt,Cl_2,2KCl)$	45170	Dem Chlorür und Bromür entsprechende Salze
$(Pt,Cl_2,2AmCl)$	42550	
$(Pt,Br_2,2KBr)$	32310	

b. Lösungswärme der Haloiddoppelsalze.

Salz		
$PtCl_6K_2$	—13760 Cal.	
$PtBr_6K_2$	—12260	
$PtCl_6Na_2$	+ 8540	Aus diesen Zahlen folgt die Wärmetönung bei der Aufnahme der 6 Mol. Krystallisationswasser $(PtCl_6Na_2,6H_2O) = 19170$ $(PtBr_6Na_2,6H_2O) = 18540$
$PtBr_6Na_2$	+ 9990	
$PtCl_6Na_2.6H_2O$	—10630	
$PtBr_6Na_2.6H_2O$	— 8550	
$PtCl_4K_2$	—12220	
$PtCl_4Am_2$	— 8480	
$PtBr_4K_2$	—10630	

c. Reactionen auf nassem Wege.

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
$(Pt,Cl_4,2RClAq)$	84620 Cal.	Für 2R kann in diesen Reactionen H_2, K_2, Na_2, Am_2 oder ein Atom der Metalle der alkalischen Erden oder der Magnesiummetalle eingehen, ohne Aenderung der Wärmetönung.
$(Pt,Br_4,2RBrAq)$	57160	
$(Pt,Cl_2,2RClAq)$	41830	
$(Pt,Br_2,2RBrAq)$	31840	
$(Pt,O_2,6HClAq)$	64060	Auch in diesen Reactionen kann ohne Aenderung der Wärmetönung 1 Mol. Wasserstoff durch 2 Aequivalente der genannten Metalle vertreten sein.
$(Pt,O_2,6HBrAq)$	60360	
$(Pt,O,4HClAq)$	31550	
$(Pt,O,4HBrAq)$	43440	

Sämmtliche Werthe sind für Pt = 198 u. für mittlere Temperatur von etwa 18° gültig Aus den in der ersten Tabelle gefundenen Werthen der Bildungswärme der Haloiddoppelsalze des Platins kann man durch Addition der Bildungswärme des Chlorkaliums, Chlornatriums, Chlorammoniums und Bromkaliums, welche nach des Vfs. Untersuchungen bekannt sind, auch die Wärmetönung der Bildung der Platinsalze aus sämmtlichen Elementen berechnen; für die resultirenden Werthe wird man aber nur selten Anwendung finden.

Für das Palladium haben sich folgende Werthe ergeben, welche für Pd = 106 und für eine Temperatur von etwa 18° gelten:

Reaction	Wärmetönung	Erklärungen
$(Pd,Cl_4,2KCl)$	79060 Cal.	Bildungswärme der Doppelchloride, des Jodürs und der Hydrate der Oxyde des Palladiums
$(Pd,Cl_2,2KCl)$	52670	
(Pd,J_2,H_2O)	18180	
$(Pd,O_2,2H_2O)$	30430	
(Pd,O,H_2O)	22710	
$(PdCl_6K_2,Aq)$	—15000?	Lösungswärme der Doppelchloride
$(PdCl_4K_2,Aq)$	—13630	
$(Pd,Cl_4,2HClAq)$	72940?	Bildungswärme der Chlorpalladiumwasserstoffsäuren in wässeriger Lösung
$(Pd,Cl_2,2HClAq)$	47920	
$(Pd,O_2,6HClAq)$	52380?	
$(Pd,O,4HClAq)$	37640	
$(PdO_4H_4,6HClAq)$	21950?	Wärmetönung beim Lösen der Hydrate in Chlorwasserstoffsäure
$(PdO_2H_2,4HClAq)$	14930	

Für das Palladiumchloridkalium konnte die Lösungswärme nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt werden; deshalb hat Vf. den von diesem Werthe abgeleiteten Zahlen ein Fragezeichen hinzugefügt, um eine Unsicherheit anzudeuten.

Hieran knüpft Vf. theoretische Schlussbetrachtungen: 1. Ueber die Haloidverbindungen des Platins und Palladiums; 2. über die Oxyde des Platins und Palladiums; 3. über die Lösungswärme der Salze des Platins und Palladiums; 4. über die Wärmetönung bei der Bildung der Haloiddoppelsalze des Platins und Palladiums. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **15.** 435.)

3. Anorganische Chemie.

Sidot, Ueber ein *Glas aus phosphorsaurem Kalk.* Der saure phosphorsaure Kalk giebt, wenn man ihn längere Zeit in Schmelzhitze erhält, die Temperatur zuletzt bis auf Weissglühhitze steigert und dabei geeignete Vorsichtsmaassregeln einhält, nach dem Erkalten einen in Durchsichtigkeit u. sonstigen Eigenschaften dem gewöhnlichen Glase ganz ähnlichen Körper, welcher sich auch wie letzteres verarbeiten lässt. Dasselbe kann auch durch Zusatz von Metalloxyden gefärbt und geschliffen werden. In der Kälte wird es von Säuren nicht angegriffen, wohl aber in der Wärme, sowie auch durch heisse Kalilauge. Dagegen ist Fluorwasserstoffsäure ohne Einwirkung, eine Eigenschaft, die dieses Glas für gewisse Zwecke werthvoll machen kann. (C. r. **84.** 1501.)

E. W. Prevost, Ueber *krystallisirtes Bariumsilicat.* Pisani (S. 83) giebt an, dass er ein solches an den Glaswänden haftend in Flaschen gefunden habe, in welchen lange Zeit Barytwasser aufbewahrt worden war. Auch Vf. hat unter gleichen Umständen Krystalle beobachtet, welche die gleiche Form zeigten wie jene, aber nur 0,78 p. c. Kieselsäure enthielten. Sie bestanden aus Bariumhydrat, enthielten 45,4 p. c. Wasser u. 72,5 p. c. Barium. Die Rechnung verlangt 45,6 p. c. Wasser und 73,09 p. c. Barium. (Chem. N. **35.** 272.)

A. Terreil, Untersuchung einer Substanz, welche sich auf einer *Eisenstange innerhalb der Feuergase eines Siemens'schen Ofens* gebildet hatte. Auf einer Stange, welche zum Ziehen eines Registers in einem Siemens'schen Ofen der Pariser Leuchtgas-Compagnie diente, hatte sich nach kurzer Zeit eine 7 Mm. dicke Masse gebildet, welche metallisch schwarz und harzglänzend erschien. Sie bestand aus prismatischen, durch beginnendes Schmelzen etwas deformirten Krystallen, war leicht zerreiblich und gab ein tief schwarzes Pulver von 5,038 spec. Gew. bei 75°. Die grösseren krystallinischen Stücke wurden von dem Magnete angezogen, der Staub nicht; nachdem er jedoch vor dem Löthrohr nochmals erhitzt war, wurde er stark magnetisch. Beim Glühen an der Luft absorbirte die Substanz Sauerstoff und erfuhr dadurch eine Gewichtszunahme von 7 p. c. Nach dieser Calcination war sie stark magnetisch geworden. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wurde sie nur sehr schwer angegriffen. In conc. Salzsäure löste sie sich nur, wenn sie äusserst fein gepulvert war. Die Analyse ergab 71,80 p. c. Eisenoxydul, 27,31 Eisenoxyduloxyd, 0,85 Schwefeleisen und Spuren von Kieselsäure. Hieraus ersieht man, dass das Eisen unter dem gleichzeitigen Einflusse der oxydirenden und reducirenden Feuergase des Siemens'schen Ofens grösstentheils in wasserfreies Eisenoxydul umgewandelt wird. Vf. erinnert daran, dass Debray durch Einwirkung verschiedener Gasgemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf auf rothglühendes Eisenoxyd ebenfalls wasserfreies Eisenoxydul erhielt; auch stellte G. Tissandier dasselbe dar durch Einwirkung von Kohlensäure auf rothglühendes Eisen; hier oxydirte sich das Metall auf Kosten der Kohlensäure, welche zu Kohlenoxyd reducirt wird. (C. r. **84**. 1398.)

Daubrée bemerkt in Bezug auf die vorstehende Mittheilung, dass diese Bildung von Eisenoxydul in dem genannten Ofen keine zufällige ist, sondern dort fortwährend von Statten geht. Die dort gebräuchlichen Register bestehen aus Platten von feuerfestem Thon, durch deren Mitte eine Eisenstange geht. Diese ist ausserhalb des Ofens mit einem Griffe zum Stellen des Registers versehen. Die Stange selbst ist mit einer Schicht feuerfesten Thones umgeben. Trotzdem bildet sich immer schon nach wenigen Tagen die genannte Schicht, wodurch der Umfang der Stange zunimmt, und nachdem diese Schicht eine gewisse Dicke erreicht hat, die Hülle abgesprengt wird. Die Ofen werden in der genannten Gasanstalt nur durch Coaks geheizt und hierin vermuthet Vf. die Ursache der genannten Erscheinung, welche sich in anderen Siemens'schen Oefen nicht zeigt, da in den Coaksöfen jedenfalls eine höhere Temperatur erzeugt wird. Diese Erscheinung beweist von Neuem die grosse Permeabilität fester Substanzen für Gase und die grosse Tendenz des Eisens sich unter verschiedenen Umständen in Oxydul zu verwandeln. (C. r. **84**. 1399.)

R. J. Friswell und **A. J. Greenaway**, Ueber *Thalliumplatincyanid*. Im Jahre 1871 hat Friswell (1871. 386) eine Doppelverbindung von Thalliumcyanid mit Thaliumcarbonat $Tl_2PtCy_4,\Theta\Theta_2Tl_2$ beschrieben, welche rothe, grün metallisch schimmernde Krystalle bildeten. Durch Behandlung mit Salpetersäure wurden farblose Krystalle, Tl_2PtCy_4, erhalten. Carstanjen (J. prakt. Chem. **102**. 144) theilte mit, dass er ein Thalliumplatincyanid in blutrothen Nadeln mit grünmetallischem Schimmer erhalten habe. Die Vff. haben diesen Gegenstand von Neuem in Untersuchung genommen. Platincyanwasserstoffsäure wurde mit der äquivalenten Menge von kohlensaurem Thallium neutralisirt, wobei man ein farbloses Salz erhielt, nach der Gleichung:

$$Tl_2\Theta\Theta_3 + H_2PtCy_4 = Tl_2PtCy_4 + \Theta\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Setzte man dem Salze eine neue Portion Säure zu, so entstand das oben schon beschriebene dunkelrothe Salz. (Chem. N. **35**. 272.)

Des Cloizeaux, Ueber die *Krystallform und die optischen Eigenschaften des Quecksilberjodürs*. (C. r. **84**. 1418.)

S. de Luca, Chemische Untersuchungen über *krystallisirtes kohlensaures Blei* auf Gegenständen aus Pompeji. (C. r. **84**. 1457.)

Sidot, *Reducirende Wirkung des Phosphors auf Kupfersulphat. Phosphorkupfer.* (C. r. **84**. 1454.)

4. Organische Chemie.

H. Grimshaw, Ueber *Diamyl*. Dasselbe wurde aus Amylbromid (Siedep. 119—123°) dargestellt. 300 Grm. des Bromids wurden allmälig mit 50 Grm. Natrium versetzt und die Mischung 6 Stunden lang auf 140—150 erhitzt. Bei der Destillation ging das Diamyl über und wurde durch fractionirte Destillation gereinigt. Im reinen Zustande hat es den Siedepunkt 168° bei 751 Mmtr. Leitet man Chlorgas in siedendes Diamyl, so erhält man das bei 193—213° siedende Chlorid. Durch 48stündiges Erhitzen des letzteren mit essigs. Blei und Essigsäure auf 160—170° erhält man ein bei 198—215° siedendes Acetat in Form einer beweglichen, farblosen, obstartig riechenden Flüssigkeit. Versetzt man das Acetat mit überschüssigem kaustischen Kali und etwas Wasser, lässt 24 Stunden stehen und erhitzt dann 6 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden, so entstehen zwei Alkohole, von denen der

eine bei 202—203 und der andere bei 211—213° siedet. Beide sind schwach gefärbte Flüssigkeiten von angenehmem Geruche. (Chem. N. **35.** 271.)

E. Reboul und **E. Bourgoin,** Untersuchungen über das *normale Propylen.* Die Spaltung der Bernsteinsäure in Aethylen und Kohlensäure liess vermuthen, dass ihr höheres Homologes unter gleichen Bedingungen Trimethylen und Kohlensäure geben würde. Dem ist nicht so. Eine Untersuchung der Producte, welche man durch Elektrolyse der normalen Brenzweinsäure erhielt, zeigte, dass eine mehr oder weniger stark alkalische Lösung derselben weder Trimethylen noch irgend einen anderen durch Brom absorbirbaren Kohlenwasserstoff (gewöhnliches Propylen, Allylen, Aethylen, Acetylen) giebt. Die normale Säure verhält sich also unter diesen Umständen wie die gewöhnliche. Folgendes sind die Resultate: 1. 30 Grm. völlig neutrales normales brenzweinsaures Kalium wurden in 45 Grm. Wasser gelöst und der Einwirkung von 4 grossen Bunsen'schen Elementen ausgesetzt. An der negativen Zelle entwickelten sich reichliche Mengen von Wasserstoff, an der positiven dagegen war die Gasentwickelung äusserst langsam, ja im Anfange fast gleich Null, und die Flüssigkeit wurde alsbald stark sauer. Das hier entwickelte Gas bestand aus 36,9 p. c. $\Theta\Theta_2$, 59,7 Θ und 3,4 $\Theta\Theta$. Der Versuch wurde nun mit einer conc. alkalischen Lösung des Salzes, welches auf 5 Mol. Salz 1 Mol. freies Kali enthielt, wiederholt. Auch hier war die Gasentwickelung in der positiven Zelle anfangs fast gleich Null, und während 15 Stunden erhielt man im Ganzen nur 3—4 C.-C. Die Zusammensetzung des Gemenges war: 64,5 p. c. $\Theta\Theta_2$, 26,0 Θ und 24,5 $\Theta\Theta$. Die Elektrolyse wurde nun noch 5 Tage fortgesetzt und jeden Tag das am positiven Pole entwickelte Gas analysirt. Nie zeigten sich Spuren von Allylen oder Acetylen. Die Zusammensetzung war folgende:

	Nach 1 – 2 Tagen	3 Tagen	4 Tagen	5 Tagen
Kohlensäure	56,1	81,6	80,8	77,3
Sauerstoff	22,6	12,8	16,1	20,6
Kohlenoxyd	21,3	5,6	3,1	2,1

Man erhielt also immer nur ein Gemenge von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd, welche letzteren beiden Gase nur in Folge der Verbrennung einer kleinen Menge Säure durch den freiwerdenden Sauerstoff entstehen, nach der Gleichung

$$\Theta_5H_8\Theta_4 + \Theta_{2m+n} = 4H_2\Theta + m\Theta\Theta_2 + n\Theta\Theta,m + n = 5.$$

In dem Verhältnisse, wie die Acidität in der positiven Zelle zunimmt, wird die Verbrennung nicht nur energischer, sondern auch vollständiger; n nimmt allmälig ab und als Grenzreaction erhält man

$$\Theta_5H_8\Theta_4 + \Theta_{10} = 4H_2\Theta + 5\Theta\Theta_2.$$

In ihrer letzten Arbeit haben die Vff. gezeigt, dass das gewöhnliche brenzweinsaure Kalium in der positiven Zelle Krystalle von saurem Salze abscheidet.

Obgleich eine solche Abscheidung hier nicht beobachtet wurde, so wird doch wohl die Reaction in dem gleichen Sinne verlaufen; denn man konnte aus der Flüssigkeit der betreffenden Zelle durch Aether eine bei 97° schmelzende Säure extrahiren, welche alle Eigenschaften der normalen Säure besass. — 2. Die Vff. haben noch Versuche angestellt, um das Trimethylen aus seinem Bromide durch Entziehung des Broms mittels Natrium darzustellen. Das Bromid wurde mit überschüssigem Natrium in Röhren eingeschmolzen, die man vorher evacuirt hatte. Bei 160° war die Zersetzung nach 6 bis 7 Stunden noch nicht vollständig, die Temperatur wurde dann auf 200—205° gesteigert und eine gleiche Zeit lang erhitzt. Das entwickelte Gas wurde in Brom aufgefangen und gab gewöhnlich kein normales Propylenbromid; denn 3 Stunden lang in geschlossenen Röhren mit conc. überschüssiger Kalilauge erhitzt, gab es Allylen, welches leicht durch ammoniakalisches Kupferchlorür charakterisirt werden konnte, und Brompropylen. Bekanntlich verliert das gewöhnliche Propylenbromid zuerst HBr, indem es sich in Brompropylen umwandelt, welches dann seinerseits in Berührung mit dem alkoholischen Kali bei 100° langsam HBr verliert und Allylen giebt. Das Trimethylenbromid dagegen spaltet sich in Allylbromid, welches durch alkoholisches Kali rasch in Allyläthyläther (ohne Allylen) umgewandelt wird. Es scheint daher, dass das Trimethylen in dem Augenblicke, in welchem es entstehen müsste, wenn es überhaupt existirt, eine Modification erleidet und in gewöhnliches Propylen übergeht. Denn es ist schwer anzunehmen, dass die Transformation in Folge der Verbindung mit Brom eintrete. Endlich haben die Vff. noch versucht, das Trimethylen aus seinem Bromid durch nascirenden Wasserstoff zu regeneriren. Bekanntlich hat Linnemann gezeigt, dass das gewöhnliche Propylenbromid in alkoholischer Lösung, mit Zink u. Salzsäure behandelt, Propylen giebt und dass die Reaction dabei so lebhaft wird, dass man stark abkühlen muss und die Säure nur in kleinen Mengen zusetzen darf. Nichts Aehnliches zeigt sich beim Trimethylenbromid: Selbst im Wasserbade entwickelt sich nur Wasserstoff, welcher allerdings eine sehr kleine Menge Propylen enthält; dies lässt sich leicht constatiren, indem man das gewaschene Gas durch Brom leitet und dann das Brom durch Kali entfernt; es bleibt dann

ein Tropfen Bromid zurück, welches, wie die Vff. glauben, von einer Spur gewöhnlichen Bromides herrührt, das in dem normalen Bromid vorhanden war. (C. r. **84.** 1395.)

T. L. Phipson, Beobachtungen über einige *xanthogensaure Salze. Trennung von Kobalt und Nickel.* Die Reactionen des reinen xanthogensauren Kaliums in wässeriger oder alkoholischer Lösung können für die analytische Chemie werthvoll sein. Die Verbindung ist leicht aus Alkohol, Kali und Schwefelkohlenstoff herzustellen, krystallisirt leicht und lässt sich in gut verschlossenen Gefässen sicher aufbewahren. Beim Gebrauche löst man ein wenig davon in destillirtem Wasser auf. Das *Kupfersalz* bildet einen hell orangegelben Niederschlag, wenn man das Kaliumsalz der Kupferlösung hinzufügt. In neutralen oder schwach alkalischen Lösungen entsteht ein blassgelber Niederschlag von basischem Salze. Das xanthogensaure Kupfer ist vollständig unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, etwas löslicher in Schwefelkohlenstoff. Von Salpetersäure wird es angegriffen und leicht gelöst. In trocknem Zustande lässt es sich wie Zunder verbrennen unter Entwickelung eines knoblauchähnlichen Geruches. Es ist ganz unlöslich in Ammoniak. Hierdurch lässt es sich leicht von anderen xanthogensauren Salzen, welche in Ammoniak leicht löslich sind, trennen. — Das *Nickelsalz* bildet einen dunkelbraunen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak äusserst leicht löslichen Niederschlag. — Das *Kobaltsalz* ist ein dunkelgrüner, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag, welcher Umstand zur Auffindung und Abscheidung des Kobaltes aus Nickellösungen dienen kann. Mit einiger Vorsicht ausgeführt gestattet diese Methode die quantitative Abscheidung des Kobaltes. Beide Metalle werden aus ihrer gemischten, schwach sauren Lösung durch xanthogensaures Kalium in der Kälte gefällt, die Flüssigkeit nach dem Absetzen decantirt und der Niederschlag mit Ammoniak, welches mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, behandelt. Hierin löst sich leicht und vollständig das Nickelsalz, während das Kobaltsalz zurückbleibt. — Das *Zinksalz* bildet einen weissen, in Wasser schwer, in Alkohol und Schwefelkohlenstoff leichter und in Ammoniak ausserordentlich leicht löslichen Niederschlag. Hierdurch lässt sich das Zink leicht von Blei, Kupfer, Kobalt, Indium etc. trennen. Die alkalischen Lösungen von xanthogensaurem Nickel und Zink scheiden beim Verdunsten an der Luft krystallisirte Ammoniakdoppelsalze ab, welche sich in Berührung mit überschüssigem Ammoniak zersetzen. (Chem. N. **35.** 270.)

C. Friedel und **J. M. Crafts**, Ueber eine neue allgemeine *Methode der Synthese von Kohlenwasserstoffen, Ketonen* etc. Diese Methode besteht in der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloride, Kohlenwasserstoffe und Gemenge derselben, worüber schon früher (S. 501) kurz berichtet worden ist. (C. r. **84.** 1392.)

C. Friedel und **J. M. Crafts**, Ueber eine allgemeine *Methode zur Synthese der Kohlenwasserstoffe, Ketone* etc. Bei Fortsetzung ihrer Versuche (vergl. S. 501) über die Einwirkung des Aluminiumchlorides auf Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Chloriden haben die Vff. noch folgende Verbindungen dargestellt:

1. *Diphenylmethan* aus Benzylchlorid und Benzol:

$$C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5.CH_2.C_6H_5.$$

Dasselbe ist identisch mit dem nach gewöhnlicher Methode dargestellten.

2. *Triphenylmethan* aus Chloroform und Benzol:

$$CHCl_3 + 3C_6H_6 = 3HCl + CH(C_6H_5)_3,$$

identisch mit dem von Kekulé und Franchimont aus Quecksilberphenyl und Chlorbenzol erhaltenen.

3. *Tetraphenylmethan*, bis jetzt noch unbekannt, aus Vierfach Chlorkohlenstoff und Benzol:

$$CCl_4 + 4C_6H_6 = 4HCl + C(C_6H_5)_4;$$

dasselbe schmilzt bei 96°, siedet über 360° u. krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, welche nach ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht klinorhombisch zu sein scheinen.

4. *Benzophenon* aus Benzoylchlorid und Benzol:

$$C_6H_5.COCl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5.CO.C_6H_5.$$

Die Identität mit dem nach Chancel's Verfahren dargestellten Benzophenon wurde durch Messung der Krystallform festgestellt.

5. *Methylbenzoyl* aus Acetylchlorid und Benzol ist identisch mit dem durch Destillation von essigs. und benzoës. Kalk erhaltenen.

6. *Phtalophenylketon* oder *Phtalophenon*, $C_6H_4(COC_6H_5)_2$, aus Phtalylchlorid u. Benzol: Schmelzp. 105°, Siedep. 320° bei 40 Mmtr. und über 360° unter Zersetzung bei gewöhnlichem Drucke; löslich in warmem Alkohol, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirend. Neben diesem Körper wurde bei derselben Reaction noch Anthrachinon erhalten. — Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die Chloratome in den Chloriden der Alkohol- u. Säureradicale sich leicht durch Kohlenwasserstoffradicale, insbesondere durch Phenyl ersetzen lassen. Nicht so verhält sich das Chlor im Chlorbenzol, welches der Einwirkung des Aluminiumchlorides widersteht. Auch andere Versuche, welche zum Zwecke hatten, Säuren oder Aether direct durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Benzol u. Chloroxykohlensäureäther zu erzeugen, schlugen fehl. (C. r. **84.** 1450.)

Rud. Benedikt, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Phloroglucin.* (Vorgelegt der Wien. Akad.; angezeigt in Wien. Anz. 1877. 135)

W. H. Perkin, *Anethol und seine Homologen.* Vf. hat in der auf S. 258 citirten Abhandlung gezeigt, dass Methylparaoxyphenylakrylsäure, Methylparaoxyphenylcrotonsäure und Methylparaoxybenzylangelicasäure beim Erhitzen in Kohlensäure und ölige Substanzen zerfallen, und dass die aus der erstgenannten Säure Anethol und die aus den anderen entstandenen damit homolog sind. Seitdem hat er diese Untersuchungen fortgesetzt. Methylparaoxyphenylakrylsäure wurde in einem mit seitlichem Abzugsrohre versehenen Kugelrohre so vorsichtig erhitzt, dass ein in den oberen Theil der Röhre gesenktes Thermometer nicht über 220—240° stieg; hierbei destillirte ein Oel über und in der Retorte blieb ein reichlicher dunkelgefärbter Rückstand. Das Oel gab nach gehöriger Reinigung bei der Analyse die Formel $C_6H_4<^{OCH_3}_{CHCH_2}$; in der Kältemischung erstarrte es zu einer krystallinischen Masse, welche wie Fenchel roch; in einer Retorte erhitzt veränderte es sich rasch und bevor der Haupttheil davon überdestillirt war, verdickte sich die Masse und gab bei der Abkühlung ein beinahe festes Product. Bei der Oxydation entstand Anissäure. Wurde Methylparaoxyphenylcrotonsäure in der gleichen Weise destillirt, so erhielt man ebenfalls ein Oel, aber in der Retorte blieb ein weit geringerer Rückstand. Dieses Oel verändert sich bei der Destillation nicht, beginnt bei 220° zu sieden und der Haupttheil geht zwischen 230 u. 240° über, worauf noch ein geringer höher siedender Rückstand bleibt. Beide Fractionen erstarren in einer Kältemischung, doch die höher siedende leichter als die andere. Presst man diese Producte zwischen Fliesspapier ab, so erhält man weisse Krystalle, welche durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden. Dieselben stimmen in Zusammensetzung, Schmelzpunkt und Siedepunkt, Geruch und Ansehen mit dem Anethol überein. Hieraus geht hervor, dass die Gruppe C_3H_5 im Anethol die Constitution $CH{=}CH{-}CH_3$ hat:

$$\underset{\text{Methylparaoxyphenylcrotonsäure.}}{C_6H_4(OCH_3)CH,CH,CH_2,COOH} = \underset{\text{Anethol.}}{C_6H_4<^{OCH_3}_{CH,CH,CH_3}} + CO_2$$

Vf. will diese Reaction genauer studiren. — Methylparaoxyphenylangelicasäure giebt bei vorsichtiger Destillation einen anetholähnlichen krystallinischen Körper; doch konnte derselbe wegen mangelnder Reinheit nicht zur Analyse gebracht werden. (Chem. N. **35**. 272.)

W. Smith, Ueber *Isodinaphtylsulphosäure* und Derivate. Durch Erhitzen von 1 Thl. Naphtalin mit 5 Thln. conc. Schwefelsäure auf 140—150° 4 Stunden lang, Behandlung des Productes mit kohlens. Barium oder Blei und Abdampfen erhielt man reichliche Mengen von löslichem α-Barium- oder Bleisalz, während die schwer löslichen β-Salze während des Abdampfens sich abschieden. Durch Erhitzen von 4 Thln. Isonaphtyl mit 2 Thln. conc. Schwefelsäure auf 180—190° 5 Stunden lang wurden reichliche Mengen der β-Säure und nur wenig α-Säure erhalten. Die α-Säure gewann man aus dem Bariumsalze in Form kleiner, durchscheinender, gelblicher, schwach fluorescirender Schuppen, welche leicht löslich in Wasser und Aether, schwerer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Benzol waren; das Bleisalz ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Die β-Säure ähnelt der α-Säure, ist aber weniger löslich. Ihr Bleisalz ist schwer löslich in Wasser. Ein Oxydinaphtyl und ein Nitrosubstitutionsproduct wurden daraus dargestellt. (Chem. N. **35**. 271.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

P. Fliche und **L. Grandeau**, Untersuchungen über die *Zusammensetzung der Blätter von Pinus laricio austriaca* Endl. (Ann. Chim. Phys. [5] **11**. 224.)

L. Portes, Ueber das *Asparagin der Mandeln.* (Forts. v. S. 20.) Vf. theilt neue Versuche hierüber mit und stellt eine Hypothese über die physiologische Function des Asparagins auf. (C. r. **84**. 1401.)

Ch. Bougarel, Ueber einen *Körper, welcher das Amygdalin in den Kirschlorbeerblättern und Pfirsichblättern begleitet.* Dieser Körper, welcher bis jetzt für eine Fettsubstanz angesehen wurde, bildet ein weisses körniges Pulver und schmilzt bei 170°. In Wasser, Essigsäure und Salzsäure ist er unlöslich, wird dagegen von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform aufgenommen. In alkoholischer Lösung ist er linksdrehend. Er bildet mit Kali und Natron krystallisirte Verbindungen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1173.)

P. Gavazzi, *Chemische Analyse und Düngewerth der Laven* und anderer den Vulcanen entstammenden Substanzen. (Ann. Chim. Phys. [5] **11**. 244.)

P. Cazeneuve, Ueber das *Hämatin*: Darstellung, Zusammensetzung und Derivate durch Alkalien und Salzsäure. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **27**. 529; Ber. Chem. Ges. **10**. 1178.)

Rich. Maly, Untersuchungen über die *Mittel zur Säurebildung im Organismus* und über einige Verhältnisse *des Blutserums.* (Vorgel. d. Wien. Akad.; angezeigt in Wien. Anz. 1877. 135.)

Ch. Richet, Untersuchungen über die *freien Säuren des Magensaftes*. (C. r. **84**. 1514.)

Ch. Merel, Ueber *Tetrachlorkohlenstoff als Anestheticum*. (C. r. **84**. 1460.)

Melsens, *Mittel gegen Vergiftung durch Blei- und Quecksilberdämpfe*. Jodkalium vermag die unlöslichen Verbindungen des Bleies und Quecksilbers mit Albumin enthaltenden Körpern in lösliche Verbindungen als Doppelchloride zu verwandeln und in löslichem Zustande im Urin abzuscheiden. (Iron 1877. 741; B.- u. Hüttenm.-Z. **36**. 236.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

M. Delafontaine, Untersuchungen über einige *Niob- und Tantalmineralien*: *Samarskit* der Vereinigten Staaten; *Säuren des Hermannolits*. (Arch. sc. phys. et nat. **59**. 176.)

Des Cloizeaux, Ueber einen *neuen Anthophyllit* von Bamle in Norwegen. (C. r. **84**. 1473.)

F. Pisani, Beschreibung verschiedener Mineralien: *Triphan* von Brasilien, *Anthophyllit* von Bamle in Norwegen, *Tephroit* von Langban in Schweden. *Pharmakosiderit*. (C. r. **84**. 1509.)

L. Sipöcz, Ueber *Kenngottit* und *Miargyrit*. Durch A. Weisbach ist schon die Uebereinstimmung der Krystallform beider Minerale hervorgehoben worden, doch war bisher eine Analyse des Kenngottits noch nicht ausgeführt. Nach der Untersuchung des Vfs. ist nun die Gleichheit des Kenngottits mit dem Miargyrit von Bräunsdorf erwiesen. Dem Kenngottit kommt jedoch ein kleiner Bleigehalt (1,76 p. c.) zu. Einen noch grösseren Bleigehalt gab die Untersuchung eines Miargyrites von Felsöbanya, welcher 4,01 p. c. lieferte. Dieses unerwartete Resultat lässt eine dem Miargyrit isomorphe Bleiverbindung vermuthen. (Wien. Anz. 1877. 136; Ann. Chem. **188**. 348.)

Herm. Credner, Ueber ein *neues Vorkommen des Alunites*. Die weissen von Braunkohlen überlagerten Quarzsande der untersten Stufe des Oligocän (der Knollensteinzone) zeichnen sich an einem Aufschlusspunkte am flachen westlichen Gehänge des Mulde-Thales oberhalb der Harkort'schen Chamotte-Fabrik unweit Wurzen (östlich von Leipzig) dadurch aus, dass sie erbsen- bis nuss- ja apfelgrosse kugelige Concretionen von Alunit (Alaunstein) in grosser Häufigkeit führen. Die bisher bekannt gewordenen Vorkommnisse dieses Minerales gehören vulkanischen Gebieten an, wo sie aus der Zersetzung trachytischer Gesteine durch Schwefelwasserstoff-Exhalationen hervorgegangen sind. Gewisse Analogien mit dem Wurzener Alunit-Vorkommen bietet das Auftreten des Löwigites (eines dem Alunite nahe verwandten, nur durch seinen grösseren Wassergehalt von ihm verschiedenen Minerales) in Form sphäroidischer Concretionen in dem Pochhammer Steinkohlenflötze bei Zabrze in Oberschlesien, sowie das ganz ähnliche Vorkommniss des Aluminites in den Oligocänsanden von Halle a. S. (Sitzungsber. d. naturf. Ges. zu Leipzig 1877. 21.)

C. Zincken, *Aphorismen über fossile Kohlen*. (B.- u. H.-Ztg. **36**. 237.)

Guignet, Ueber das *nickelhaltige Meteoreisen* von Santa-Catharina in Brasilien. (C. r. **84**. 1507.)

7. Analytische Chemie.

L. Sipöcz, Prüfung einer Methode zur *Bestimmung des Wassers in Silicaten*. Nach diesem Verfahren, welches eine Verbesserung der von E. Ludwig empfohlenen Methode ist, wird das gepulverte Mineral mit kohlensaurem Natronkali bei 60°C. gemengt, in ein Platinschiffchen eingetragen und dann in ein sorgfältig ausgetrocknetes Porcellanrohr eingeführt. Letzteres wird in einem Verbrennungsofen erhitzt, wobei das Silicat aufgeschlossen und das entbundene Wasser durch einen trocknen Luftstrom in das Absorptionsrohr übergeführt wird. Die Arbeit enthält die Resultate zahlreicher, an sehr verschiedenen Mineralen ausgeführter Bestimmungen, deren Genauigkeit und deren Uebereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Zahlen die genannte Methode als eine sehr geeignete erscheinen lassen. Dieselbe wird mit Vortheil in Anwendung kommen, sobald das Silicat die Eigenschaft hat, für sich erhitzt, das Wasser erst bei Rothgluth abzugeben oder wenn das Mineral neben Wasser auch Chlor oder Fluor enthält. (Wien. Anz. 1877. 135)

Ad. Carnot, Ueber die *Bestimmung des Kalis*. Die von dem Vf. vor Kurzem (1876. 681) angegebene Methode zur Bestimmung des Kalis lässt sich auch auf organische Salze desselben ausdehnen, welche sich leicht und ohne Verlust in Nitrate und Cloride verwandeln lassen. Ferner hat sie Vf. auch auf Phosphate, Jodide, Bromide, Cyanide etc. ausgedehnt. Nur die Sulphate bieten eine gewisse Schwierigkeit dar wegen ihrer geringen Löslichkeit in Alkohol. Es wäre sehr wichtig, wenn man die Schwierigkeit beseitigen könnte, da das Kali ja in vielen Fällen, wo man es zu bestimmen hat, als Sulphat vorhanden ist. Dem Vf. ist dies unter Anwendung von unterschwefligs. Kalk, $CaO,S_2O_2 + 6HO$, in befriedigender Weise gelungen. (C. r. **84**. 1504.)

A. Riche, Ueber das häufige *Vorkommen von essigsaurem Kupfer im käuflichen Essig* und über die *Bestimmung dieses Metalles*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **26**. 23.)

Alfr. H. Allen, Ueber die zur *Bestimmung von Kali und Phosphorsäure in Handelsproducten gebräuchlichen Methoden*. Bericht einer Commission der Section B., British Association, bestehend aus E. C. C. Stanford, J. Dewar, Alfr. E. Fletcher, E. W. Parnell, T. R. Ogilvie und Alfr. H. Allen. (Chem. N. **35**. 259. 268.)

8. Technische Chemie.

Althans, Ueber *amerikanisches Hüttenwesen*: 1. Kupferhüttenprocess am Lake Superior für gediegenes Kupfer. 2. Nickelgewinnung. 3. Eisenhohofenbeschickungen. 4. Vergleichung der deutschen Ansiedeprobe mit der chilesischen Tiegelschmelzprobe, zum Probiren von Silbererzen. 5. Luppenmühle zu Edgemoore. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **36**. 231.)

A. Raze, Ueber die Anwendung des *Systems Bicheroux beim Puddeln*. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **36**. 233.)

A. Gautier, Ueber den *Gerbstoff des Weines*. Das Oenotannin (S. 488) wird gewonnen, wenn man den Wein mit Natriumcarbonat neutralisirt und 15 p. c. Chlorammonium zusetzt, um den unlöslich gewordenen Farbstoff abzuscheiden. Man mischt die Flüssigkeit hierauf mit frisch gefälltem Kupfercarbonat und lässt unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen. Der Niederschlag wird hierauf mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgewaschen und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Lösung dampft man im Vacuum ein und nimmt den Rückstand mit Aether auf, nach dessen Verdunstung das Oenotannin in Form kleiner Schüppchen zurückbleibt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1179.)

Einige Beobachtungen über den Mechanismus der chemischen Reactionen,

von

Berthelot.

Vf. hat in Bezug auf die directe Oxydation der Haloidsalze, der schwefligen u. arsenigen Säure einige neue Thatsachen beobachtet, welche für die chemische Analyse und besonders für den Mechanismus der Reactionen von Interesse sind.

1. *Haloidsalze.* — Schwach befeuchtete Haloidsalze absorbiren Ozon bei gewöhnlicher Temperatur; diese Thatsache ist für das Jodkalium wohlbekannt, welches dadurch jodsaures Kali und freies Jod giebt. Das Chlorkalium und das Bromkalium verhalten sich ganz ebenso, indem sie Chlorat, resp. Bromat geben, allerdings immer nur in geringer Menge. Die thermische Theorie dieser Reactionen verdient Beachtung.

Bei der Absorption von gewöhnlichem Sauerstoffe durch Jodkalium wird Wärme entwickelt, nämlich $+44,1$ für JO_6K, um so mehr bei der Absorption von Ozon. Die Umwandlung des Chlorkaliums in Chlorat durch gewöhnlichen Sauerstoff würde $-11,0$ und die des Bromkaliums in Bromat $-11,1$ absorbiren. Es ist also die supplementäre Energie des Ozons ($+29,6$ für O_6), welche bei der directen Synthese des Chlorates und Bromates verwendet wird.

Ein solcher Unterschied zwischen den thermischen Bedingungen der Oxydation des Jodkaliums von denen der beiden anderen Haloidsalze führt zu der Vermuthung, dass die erstere durch freien Sauerstoff allein ausgeführt werden könne, während derselbe auf Chlor- und Bromkalium, wenigstens bei Temperaturen, die unterhalb ihrer Dissociationstemperatur liegen, ohne Einwirkung sein muss. In der That hat Vf. dies beobachtet.

Reines, sorgfältig getrocknetes Jodkalium wurde in eine ebenfalls wohl getrocknete Röhre von hartem Glase gebracht und diese mit trocknem Sauerstoffe gefüllt. Hierauf wurde die Röhre zugeschmolzen und auf 400—450° erhitzt. Nach der Abkühlung zeigte sich, dass ein Theil des Sauerstoffes verschwunden und jodsaures Kali entstanden war. Hierbei aber tritt eine Complication ein, welche auch bei der Oxydation des Jodkaliums durch Ozon beobachtet wird, nämlich die Abscheidung

einer gewissen Menge von freiem Jod, oder genauer gesagt, die Bildung von etwas Jodjodkalium (bei Anwendung trockner Körper). Zugleich nimmt die Substanz eine alkalische Reaction an. Diese letztere, welche bei Ozon ebenso gut wie bei freiem Sauerstoffe auftritt, ist bis jetzt nicht genügend erklärt worden. Die thermischen Beziehungen, welche zwischen den alkalischen Oxyden herrschen, gestatten nicht eine einfache und directe Deplacirung des Jods durch Sauerstoff anzunehmen, da diese nur unter Wärmeabsorption eintreten könnte. Aber die Sache erklärt sich, wenn man annimmt, dass das Kali einen Theil seiner Energie verliert, d. h. Wärme entwickelt, indem es mit dem Kaliumjodat eine besondere Verbindung eingeht, welche ein dem Phosphate analoges dreibasisches Jodat sein würde. Die Reaction würde dann in der folgenden Weise verlaufen:

$$4KJ + O_8 = JO_5, 3KO + KJ_3.$$

Zur Stütze dieser Ansicht von der Existenz eines dreibasischen Kaliumjodates kann folgender Umstand dienen. Wenn man zu einer neutralen Lösung von Kaliumjodat, welche aus einer gewogenen Menge von Jodsäure unter Zusatz der äquivalenten Menge Kali hergestellt worden ist, eine neue Menge Kali hinzufügt, so erfolgt eine zwar schwache aber doch nachzuweisende Wärmeentwickelung.

JO_6H (1 Aeq.=1 Lit.)+KO (1 Aeq.=1 Lit.)	bei 13°	entwickelt	+14,30	0,22
JO_6H (1 Aeq.=1 Lit.)+2KO	„	„	+14,50	
JO_6H (1 Aeq.=1 Lit.)+4KO	„	„	+14,86	+0,58.

Das vermuthete dreibasische Jodat durch Abdampfen der Flüssigkeit zu isoliren ist nicht gelungen, wahrscheinlich weil das neutrale Jodat als weniger lösliches Sals sich alsbald abscheidet und dadurch die ganze Menge der Jodsäure eliminirt. Die Tendenz zur Bildung eines dreibasischen und zugleich eines sauren Jodates ($JO_6K.JO_6H$, welches leicht krystallisirt erhalten werden kann) manifestirt sich leicht, wenn man neutrales jodsaures Kali in Wasser löst und zur Krystallisation abdampft. Die ersten Krystalle sind um einige Procent ärmer an Kali als das neutrale Salz und besitzen eine saure Reaction; die weiter concentrirte Flüssigkeit setzt dann neutrales Jodat ab. Nach 6 bis 7 Krystallisationen bleibt eine stark alkalische Mutterlauge zurück.

Man sieht, dass die Jodsäure sich in gewisser Beziehung den mehrbasischen Säuren, z. B. der Phosphorsäure, an die Seite stellt, welche fähig sind, ebenfalls basische und saure Salze zu bilden. Vf. will auf diesen Gegenstand nicht weiter eingehen, sondern begnügt sich damit, eine bis jetzt unverstandene Reaction erklärt u. gezeigt zu haben, dass das Jodkalium freien Sauerstoff absorbirt.

Diese Eigenschaft erklärt auch, weshalb es schwer ist, das Jodkalium frei von jeder Spur jodsauren Kalis zu erhalten. Die Schmelzung, weit entfernt das Salz zu reinigen, bringt dasselbe vielmehr in die Lage, Sauerstoff zu absorbiren.

Aus dem obigen Versuche erkennt man ferner, dass bei dunkler Rothglühhitze zwischen dem jodsauren Kalium, dem Jodkalium und dem Sauerstoffe eine wahre Dissociationserscheinung eintritt; nur scheint sich die Reaction in Folge der Bildung zweier accessorischer Verbindungen zu compliciren: nämlich des basischen Jodates und des Jodjodkaliums, deren Existenz von dem Gleichgewichte zwischen den beiden entgegengesetzten Reactionen untrennbar ist.

2. *Jodsäure.* — Vf. hat diese Beobachtungen auch auf die Jodsäure auszudehnen gesucht, welche unter Wärmeentwickelung entsteht:

$$J + O_5 = JO_5 \text{ wasserfrei entwickelt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +23,4.$$

Allein es konnte keine directe Verbindung der beiden Elemente weder in der Kälte, noch bei 100° (18 Stunden lang), noch bei 500° (in geschlossener Röhre), noch endlich bei Rothglühhitze (in einer Porcellanröhre) beobachtet werden. Es bildet sich nur eine kleine Menge Jodür in Folge eines Angriffes des Glases. Die Entstehung

der Jodsäure ist nicht die einzige exothermische Oxydation, welche nicht direct ausgeführt werden kann.

3. *Schweflige Säure.* — Die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure giebt zu ähnlichen Betrachtungen Anlass. Die Entstehung des Schwefelsäureanhydrids erfolgt nach der Gleichung:

$$SO_2 + O = SO_3 \quad . \quad . \quad . \quad +17{,}2 \text{ Cal.}$$

Indessen tritt diese Reaction bei Anwendung trockner Körper und bei gewöhnlicher Temperatur nicht direct ein; ebenso wenig erfolgt sie, wenn man beide Körper 48 Stunden lang auf 100° erhitzt. Bringt man aber Wasser dazu, so geht die schweflige Säure in verdünnte Schwefelsäure über. Diese letztere Erscheinung ist hinreichend bekannt; die dabei auftretende Wärmetönung ist doppelt so gross als die vorhergehende:

$$SO_2 \text{ gelöst} + HO + O = SO_3,HO \text{ gelöst} \quad . \quad . \quad +32{,}2.$$

Unter den Bedingungen des status nascens tritt die Reaction, wenigstens theilweise, ebenfalls ein. Bekanntlich entsteht bei der Verbrennung des Schwefels in trocknem Sauerstoff neben schwefliger Säure immer eine kleine Menge Schwefelsäureanhydrid. Auch bei gewöhnlicher Temperatur tritt, wenn Schwefel und trockner Sauerstoff (oder besser Ozon) sich unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen vereinigen, die Bildung einer kleinen Menge von Schwefelsäureanhydrid ein.

4. *Arsenige Säure.* — Die Oxydation dieses Körpers und seine Umwandlung in Arsensäure giebt zu Bemerkungen ähnlicher Art Anlass. Für den wasserfreien Zustand müsste hierbei folgende Wärmetönung eintreten:

$$AsO_3 + O_2 = AsO_5 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +32{,}4.$$

Aber diese Reaction findet weder in der Kälte noch in der Wärme Statt, wie Verf. durch directe Versuche dargethan hat. Bei Gegenwart von Wasser, also in gelöstem Zustande müsste sich etwas mehr Wärme, nämlich +39,2, entwickeln. Doch findet auch unter diesen Umständen bei gewöhnlicher Temperatur eine wahrnehmbare Reaction nicht Statt, mag die Säure in reinem oder in durch Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst sein (selbst nach 2 Monaten nicht). Erhitzt man die Flüssigkeit auf 100°, so tritt eine sehr merkbare, obwohl langsame Absorption von Sauerstoff ein. Nach Ablauf von 48 Stunden war bei einem Versuche mit arseniger Säure u. reinem Wasser bei 100° der 16. Theil von der Sauerstoffmenge absorbirt worden, welche zur vollständigen Oxydation nöthig gewesen wäre. In salzsaurer Lösung war nach 20 Stunden bei 100° $^1/_{10}$ absorbirt.

Bringt man in die (salzsaure) Lösung der arsenigen Säure ein halb untergetauchtes Stück Platinblech, so wird hierdurch wie in vielen anderen wohlbekannten Fällen die Sauerstoffabsorption begünstigt. Nach Ablauf von 2 Monaten war die Absorption bei gewöhnlicher Temperatur bis auf mehr als $^1/_7$ gestiegen. Bei einem Versuche erreichte man $^1/_5$. Bei 100° entspricht sie nach 20 Stunden fast 1 Aeq. Sauerstoff.

Es folgt hieraus, dass man sich bei der Bestimmung des Ozons in der Luft oder in einem anderen Gase durch arsenige Säure hüten muss die Flüssigkeit mit Platin in Berührung zu bringen, da hieraus grosse Irrthümer entstehen können.

Die sogen. „prädisponirenden chemischen Wirkungen gelangen noch auf eine andere Weise zur Anschauung, wenn man die Lösung der arsenigen Säure alkalisch macht. Denn die Transformation des gelösten arsenigs. Natrons in arsens. Salz:

$$AsO_3,3KO \text{ gelöst} + O_2 = AsO_5,3KO \text{ gelöst entwickelt} \quad . \quad . \quad +67{,}3,$$

also bald das Doppelte von derjenigen Menge, welche bei der Absorption des Sauerstoffes durch freie arsenige Säure frei wird. Auch geht die Sauerstoffabsorption bei 100° viel schneller von Statten: Nach 20 Stunden waren schon $^4/_5$ der arsenigen

Säure höher oxydirt; bei gewöhnlicher Temperatur steigt diese Absorption in alkalischer Lösung kaum auf 1 oder 2 p. c. während eines Monates; bei Gegenwart von Platinblech aber werden in der gleichen Zeit $^4/_5$ von der theoretischen Menge absorbirt. (C. r. **84.** 1408.)

Kleine Mittheilungen.

Die Reinigung des zur Wollwäscherei in der Vöslauer Kammgarnfabrik verwendeten Wassers; von Joh. Stingl. Die Reinigung des Wassers der Vöslauer Kammgarnfabrik bietet insofern grössere Schwierigkeiten, als dasselbe neben den kohlensauren und schwefelsauren Kalksalzen auch noch viel kohlensaure und schwefelsaure Magnesiasalze enthält und weil das Wasser sowohl zur Kesselspeisung als auch zum Wollwaschen benutzt wird. Die Reinigung mit Aetzkalk allein führte nicht zum Ziele, da Aetzkalk nach eingehenden Untersuchungen nur den gelösten kohlensauren Kalk fällt, während die kohlensaure Magnesia erst dann gefällt wird, wenn ein grosser Ueberschuss von Aetzkalk verwendet wird. Beim Waschen und Kesselspeisen wirkt aber dieser Ueberschuss nachtheilig. Aetzkalk fällt also blos den kohlensauren Kalk und lässt allen Gyps und die Magnesiasalze in Lösung. — Benutzt man Aetzkalk und Soda zur Reinigung, so verfährt man gewöhnlich auf folgende Art: Man giebt zuerst Kalkmilch in der Menge, welche dem gelösten kohlensauren Kalke und der kohlensauren Magnesia entspricht, und hierauf bringt man zu dem Wasser Sodalösung, um den Gyps zu fällen.

Auch diese Methode giebt ganz unzuverlässige Resultate, da einmal das wirksame Kalkquantum in Form von Kalkmilch nicht controlirbar ist, indem in der Kalkmilch das Calciumhydroxyd in zweierlei Form enthalten ist: als in Wasser aufgelöst und zum Theil in Wasser suspendirt und zwar in variablen Verhältnissen, abhängig von der Wassermenge, die zu ihrer Bereitung verwendet wird, abhängig von der mechanischen Rührvorrichtung. Da nun die suspendirten Calciumhydroxydtheilchen bei ihrer Wirkung auf die Kohlensäure sich an ihrer Oberfläche mit dem unlöslichen, einfach kohlens. Kalke überziehen, so kommt ein Theil des Calciumhydroxydes nicht zur Wirkung. Dieser Theil ist nun variabel mit seiner Menge des Vorhandenseins. Da ferner früher gezeigt ist, dass Calciumhydroxyd nur den gelösten kohlensauren Kalk fällt, so bleiben noch im Wasser kohlens. Magnesia, schwefels. Magnesia, Chlormagnesium und Gyps. Auf diese Salze soll nun die Soda wirken. Diese aber wirkt auf so verdünnte Lösungen von Magnesiasalzen, wie sie in den Wässern vorliegen, in kaltem Zustande gar nicht oder höchstens äusserst unvollkommen. Die Soda fällt zwar den Gyps, lässt aber die Magnesiasalze in Lösung. Hat man nun die Sodamenge nach einer Analyse für die schwefelsaure Magnesia, für das Chlormagnesium und den Gyps berechnet, so wird zwar der Gyps unter Bildung von unlöslichem, einfach kohlensaurem Kalke und löslichem schwefelsauren Natron gefällt, die Magnesiasalze aber bleiben neben der noch unveränderten Soda im Wasser gelöst. Wird dies Wasser dann zur Kesselspeisung verwendet, so reagirt bei dem Erhitzen die Soda auf die Magnesiasalze unter Bildung von kohlensaurer Magnesia, welche aber in Folge von Dissociationsverhältnissen in Magnesiumhydroxyd und Kohlensäure zerfällt. Solche Wässer geben dann die Erscheinung des sogenannten „Spuckens" (eine Art Siedeverzug). Auch auf die Seifenlösung äussern die ungefällten Magnesiaverbindungen ihren schädlichen Einfluss, indem sich zähe leimige Magnesiaseife bildet, die die Fasern verschmutzt. Aus diesen Gründen führte die Präparation mit Kalk und Soda bei dem Vöslauer Wasser zu keinem Ziele.

Um dieses Wasser rationell ganz gleichmässig und continuirlich zu reinigen — sowohl für Wäschereizwecke als auch zum Kesselspeisen — wurde folgende Methode, gestützt auf eingehende Laboratoriumsversuche, angewendet.

Man bereitet sich eine ziemlich klare Lösung von Aetzkalk $Ca(OH)_2$ und Aetznatron ($NaHO$). Zu dem Behufe wird eine klare Kalkwasserlösung in einem Bottich bereitet und in einem zweiten wird die nöthige Aetznatronlösung aus Soda mittels Aetzkalk erzeugt.

Diese beiden Lösungen werden nun in einem Sammelbottiche nach ganz bestimmtem, der Natur des Wassers entsprechendem Verhältnisse vereinigt, und aus diesem Sammelreservoir durch eine Pumpe in richtiger Menge dem zu präparirenden Wasser zugespritzt. Zu diesem Behufe ist die Pumpe genau stellbar, so dass nach der Menge des zu präparirenden Wassers auch die Menge der Lösung von Calciumhydroxyd und Natriumhydroxyd leicht variirt werden kann.

Sollte sich das relative Verhältniss zwischen dem gelösten kohlensauren und schwefelsauren Kalke und Magnesiasalze ändern, so kann durch entsprechende Aenderung der Aetznatronmenge in der erwähnten Reagensflüssigkeit diesem Umstande leicht Rechnung getragen werden.

Ob eine solche Aenderung nothwendig ist, zeigt die Härtebestimmung mittels alkoholischer Seifenlösung. Die Härte des präparirten Wassers soll 2 bis $2^1/_2{}^0$ (Fehling) nicht übersteigen und das Wasser nicht alkalisch reagiren. Seit diese Präparation des Wassers in Vöslau (3 Jahre) eingeführt, bot eine solche Aenderung gar keine Schwierigkeit und der Arbeiter handhabt die Methode vorzüglich, da dieselbe im Principe ganz einfach ist.

Da in dem Wasser der Vöslauer Kammgarnfabrik ein geringer Kalküberschuss für die Wollwäscherei von Nachtheil wäre, so ist die Vorsicht gebraucht, dass durch eine zweite Pumpe eine ganz verdünnte Sodalösung in einen zweiten Melangeur eingespritzt wird, wodurch jeder Kalküberschuss unmöglich gemacht wird. Es wurde in Vöslau ein zweiter Melangeur angewendet, um dem zu präparirenden Wasser die Zeit zu gewähren, die nothwendig ist, damit die chemischen Reactionen, die zwischen den Reagentien und den in dem Wasser gelösten Kalk- und Magnesiumsalzen Statt finden, noch in den Mischgefässen (Melangeurs) verlaufen. Der Rauminhalt der Mischgefässe muss nach dieser Methode der Art bestimmt werden, dass das zu präparirende Wasserquantum in dem Mischgefässe mindestens 10—12 Minuten verweilt, bis es auf die Filter gelangt. Da das Wasser zum Waschen der Wolle im erwärmten Zustande zur Verwendung kommt, so wurde in Vöslau die Einrichtung getroffen, in den Wasserstrom, unmittelbar bevor derselbe in den zweiten Melangeur eintritt, einen Dampfstrahl zu leiten, der zum Theil die Temperatur des Wassers erhöht und andererseits die chemische Reaction wesentlich beschleunigt, so dass durch diese Einrichtung bedeutend mehr Wasser präparirt werden kann, als der Capacität des Apparates unter normalen Verhältnissen, d. h. ohne Erwärmung, entspricht.

In der früher erwähnten Lösung von Calciumhydroxyd und Natriumhydroxyd ist die wirksame Menge des Calciumhydroxydes immer genau bestimmbar, da alles Calciumhydroxyd in gelöster Form vorhanden ist und vollkommen zur Wirkung kommt.

Die Ursache der sicheren und günstigen Wirkung dieser zur Verwendung kommenden chemischen Reagentien auf alle gelösten Kalk- und Magnesiasalze liegt in der gleichzeitigen Verwendung von Calciumhydroxyd und Natriumhydroxyd, wobei wieder das Natriumhydroxyd der wichtigste Bestandtheil ist. Die Wirkung des Aetznatron in dieser Lösung ist nun folgende:

Dasselbe nimmt Kohlensäure auf und verwandelt sich vorübergehend in kohlensaures Natron, während, der hierbei gebunden werdenden Kohlensäure entsprechend, ein Theil der in Kohlensäure gelösten kohlensauren Erdalkalisalze als unlösliches, einfach kohlensaures Salz gefällt wird. Das so gebildete kohlensaure Natron kann aber neben dem vorhandenen Calciumhydroxyd nicht bestehen, sondern setzt sich mit einem Theile desselben in unlöslichen Kalk und wieder in Natriumhydroxyd um, welches letztere abermals Kohlensäure bindet und sich in kohlensaures Natron verwandelt. Dies von Neuem gebildete Natriumcarbonat wird von Calciumhydroxyd wieder in Natriumhydroxyd auf die früher beschriebene Art umgewandelt, so dass diese Wechselersetzungen sich so lange wiederholen, als noch Kohlensäure in Form von doppeltkohlensauren Erdalkalisalzen vorhanden ist. Erst wenn alle diese Kohlensäure in Form von einfach kohlensaurem Kalk gefällt ist, wobei auch aller zugesetzte Aetzkalk (Calciumhydroxyd) gefällt sein muss, dann bleibt zuletzt kohlensaures Natron, das nun auf den Gyps fällend wirkt.

Enthält ein Wasser neben den Carbonaten der Erdalkalisalze und neben Gyps auch schwefels. Magnesia und Chlormagnesia, so werden die beiden letzten Verbindungen ebenfalls durch Aetznatron in Form von Magnesiumhydroxyd gefällt, während Sodalösung in verdünntem kalten Zustande nicht auf sie reagirt.

Der Theil des Aetznatron, welcher diese Fällung bewirkt, wird in schwefelsaures Natron resp. Chlornatrium verwandelt und kommt zu keiner weiteren Wirkung, während jener Theil des Natriumhydroxyds, der zuerst auf die Carbonate des Kalkes und der Magnesia wirkt, doppelt wirkt: einmal den gelösten kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia und dann zuletzt den Gyps oder Calciumsulphat fällt.

Es kann dieser letztere Vorgang durch folgende einfache chemische Gleichungen veranschaulicht werden, wobei die Gegenwart des Wassers der Einfachheit wegen nicht berücksichtigt wird.

$$\text{I. Phase: } \underbrace{\mathrm{CaCO_3} + \mathrm{CO_2}}_{\text{Doppeltkohlens. Kalk}} + \underbrace{\mathrm{Na_2O}}_{\text{Natriumoxyd}} = \underbrace{\mathrm{CaCO_3}}_{\text{einf.-kohlens. Kalk}} + \underbrace{\mathrm{Na_2CO_3}}_{\text{kohlens. Natron}}.$$

$$\text{II. Phase: } \mathrm{Na_2CO_3} + \mathrm{CaO} = \mathrm{CaCO_3} + \underline{\mathrm{Na_2O}}.$$

Nun wiederholt sich dieser Vorgang, so lange noch doppeltkohlensaure Salze gelöst sind. Endlich bleibt unzersetztes kohlensaures Natron, welches den Gyps fällt:

$$\mathrm{Na_2CO_3} + \mathrm{CaSO_4} = \mathrm{CaCO_3} + \mathrm{Na_2SO_4}.$$

Dass dem so ist, beweisen Versuche und die Thatsachen im Grossen.

Durch Anwendung des Aetznatron ist diese Wasserreinigungsmethode für alle Wässer allgemein verwendbar, wie aus Folgendem erhellt. Man kann drei Fälle unterscheiden, die die verschiedene Natur der in Wasser gelösten schädlichen, Härte bildenden Bestandtheile umfassen:

1. Ein Wasser, welches sehr viel Carbonate und ganz geringe Mengen Gygs enthält.

Man präparirt diese Wässer mit einer Lösung von Calciumhydroxyd und Natriumhydroxyd, und zwar in dem Verhältnisse, dass man dem Gypse entsprechend eine bestimmte Menge Aetznatron aus der äquivalenten Menge Soda bereitet und um so viel weniger an Aetzkalk nimmt, als dem Aetznatron äquivalent ist, um alle freie und halbgebundene Kohlensäure zu binden. Das Aetznatron wird auch in dieser geringen Menge, nach dem früher gegebenen Schema, der Kohlensäure entziehende Bestandtheil sein und so lange als Aetznatron wirken, als noch überschüssige Kohlensäure vorhanden ist.

Wenn diese alle an den Aetzkalk durch das Aetznatron gleichsam übertragen ist, wodurch auch ersterer gefällt wird, dann hat man unzersetztes kohlensaures Natron, entsprechend der angewendeten Aetznatronmenge, also auch entsprechend der vorhandenen Gypsmenge, und diese beiden Verbindungen setzen sich gegenseitig in unlöslichen kohlensauren Kalk und schwefelsaures Natron um. Man sieht also, dass in Folge der stärkeren Verwandtschaft des Aetznatrons zur Kohlensäure zuerst aller kohlensaure Kalk und kohlensaure Magnesia gefällt wurde, wobei der vorhandene Aetzkalk immer wieder die Soda in Aetznatron zurückverwandelte, und dass endlich auch der Gyps gefällt wird.

Ein zweiter Fall sei folgender:

Ein Wasser enthielte gerade so viel freie und halbgebundene Kohlensäure, als dem Gyps äquivalent wäre, der im Wasser gelöst ist, also auf 68 Theile wasserfreien Gyps 22 Theile Kohlensäure-Anhydrid.

Um dieses Wasser zu präpariren, benöthigte man nur Aetznatron, und zwar so viel, als der Kohlensäure äquivalent wäre, d. h. auf 22 Thle. Kohlensäure 31 Thle. Natriumoxyd, entsprechend 53 Thln. Soda (100 p. c. angenommen).

Das Aetznatron würde in diesem Falle zuerst die freie und halbgebundene Kohlensäure aufnehmen, hierdurch die gelösten Carbonate fällen und sich in kohlensaures Natron verwandeln, welches dann erst den Gyps auf die bekannte Art fällen würde. Solche günstige Verhältnisse der gelösten Bestandtheile kommen wohl nie vor.

Nimmt man endlich den dritten Fall: Ein Wasser enthielte mehr Gyps als kohlensaure Kalk- und Magnesiasalze, so präparirt man ein solches Wasser mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Aetznatron, und zwar in dem Verhältnisse, dass den Carbonaten entsprechend eine äquivalente Menge Aetznatron neben kohlensaurem Natron zur Verwendung kommt. Da dies Aetznatron durch die überschüssig vorhandene Kohlensäure in kohlensaures Natron verwandelt wird, so muss um diesen Betrag an kohlensaurem Natron von diesem Salze weniger genommen werden, als der vorhandenen Gypsmenge äquivalent ist.

Diese drei Fälle genügen, um die allgemeine Verwendbarkeit dieser Methode darzuthun. und in der That ist dieselbe in vielen Etablissements für die verschiedenartigsten Wässer in Verwendung, ohne auch nur ein Mal den Dienst versagt zu haben. Diese Methode hat noch folgenden Vortheil: Abgesehen von der Unschädlichkeit der verwendeten Reagentien Aetzkalk, Aetznatron und Soda gelangt durch diese Reinigungsmethode in das Wasser an Stelle des Gypses das ganz indifferente schwefelsaure Natron, welches unter allen Salzen den Siedepunkt des Wassers, in welchem es gelöst ist, am wenigsten erhöht, wie die Siedepunktstabellen für Salzlösungen von Faraday oder Legrand zeigen.

Eine Lösung von 31,5 Thln. wasserfreiem schwefelsauren Natron in 100 Thln. Wasser siedet bei 100,6° C., während eine Lösung von 29,4 Thln. Chlorcalcium in 100 Thln. Wasser erst bei 105° C. und eine Lösung von 31,8 Thln. Kochsalz in 100 Thln. Wasser bei 106° C. siedet. Dieser Höhe des Siedepunktes entsprechend sinkt die Dampfspannung, wenn mit solchen Chlorcalcium etc. haltigen Wässern die Kessel gespeist werden, indem diese Lösungen sich rasch concentriren. Nach den Untersuchungen Wüllner's ist die Verminderung der Dampfspannung beim Verdampfen von Wasser, welches schwefelsaures Natron enthält, gegenüber von anderen Salzlösungen am geringsten.

Wüllner fand nämlich, dass die Verminderung (V) der Dampfspannung bei einer Dampfspannung (T in Mmtr.) mit reinem Wasser für schwefelsaures Natron $V = 0{,}00236\ T$ beträgt, wenn 1 Thl. schwefelsaures Natron in 100 Thln. Wasser gelöst ist. Für alle anderen Salzlösungen fand er eine grössere Verminderung der Dampfspannung. Es ist daher das schwefelsaure Natron vermöge seiner Indifferenz gegen das Kesselblech, sowie aus den eben angegebenen Gründen das unschädlichste Salz, welches man in das Wasser an Stelle des Gypses bringen kann. Wird der Gyps durch Chlorbarium entfernt, so wird derselbe in Chlorcalcium verwandelt und wenn schwefelsaure Magnesia vorhanden war, bildet sich Chlormagnesia. Beide Salze erhöhen den Siedepunkt bedeutend und vermindern die Spannkraft der Dämpfe; abgesehen von der schädlichen Einwirkung auf die Kesselbleche, wenn nicht ein Kalküberschuss im Wasser ist.

Dass die Wäschereiwässer nicht mit Chlorbarium präparirt werden dürfen, ist selbstverständlich; denn das Chlorbarium fällt zwar die Schwefelsäure des Gypses in Form von schwefelsaurem Baryt, lässt aber allen Kalk des Gypses in Form des leichtlöslichen Chlorcalcium im Wasser, welches Chlorcalcium die Seife ebenso zerstört, wie der Gyps. (Civilingenieur **23**: vom Vf. mitgetheilt.)

Die Textur des Eisens, von Kerpely. Auf Grund mikroskopisch-photographischer Studien, welche Vf. seit mehreren Jahren ausgeführt hat, kommt er zu folgenden Resultaten: Einzelne an der Zusammensetzung des Eisens betheiligte Elemente haben die Fähigkeit, dessen Continuität zu erhöhen, andere dieselbe zu vermindern. Unter ersteren nimmt der amorphe (chem. gebund.) Kohlenstoff die erste Rolle ein und schliessen sich demselben Mangan, Wolfram und andere ähnlich wirkende Elemente an. Unter gewissen Umständen können auch Schwefel und Phosphor ähnliche Wirkungen äussern (z. B. im Roheisen und Phosphorstahle), aber im Allgemeinen zählen diese beiden Elemente schon zu den die Continuität vermindernden Bestandtheilen, zu denen auch Silicium und Kupfer gehören. Die schädlichste Wirkung äussern die aus der Hauptmasse des Eisens sich ausscheidenden Bestandtheile, z. B. Graphit in Roheisen und Stahl, mechanische Beimengung von

Schlacke und Sinter etc. Schwefel, Phosphor, Silicium und Kupfer (Arsen, Antimon etc.) wirken mittelbar, Graphit, Schlacke, Sinter unmittelbar nachtheilig. Auf Grund dieser Thatsachen lassen sich die in den Eigenschaften der einzelnen Eisensorten beobachteten Verschiedenheiten erklären u. werden in der Quelle ausführlich behandelte Beispiele dafür mitgetheilt, erläutert durch photomikroskopische Zeichnungen von charakteristischen Eisenbruchstücken, ein für die eisenhüttenmännische Theorie und Praxis gleich wichtiges Verfahren. (B.- und Hüttenm.-Ztg. 36. 243.)

Die Nomenclatur des Eisens, von H. Wedding. Vf. giebt über die Entstehung und die Begründung der in der Sitzung des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses angenommenen Nomenclatur des Eisens folgende nähere Mittheilungen:

Die alten und neueren Völker bis zur Mitte dieses Jahrtausends haben, ebenso wie es die rohen Völker Asiens und Afrikas noch heute thun, nur ein Eisen mit verhältnissmässig geringem Kohlenstoffgehalte (bis etwa 2,3°) erzeugt, welches sich durch seine Schmiedbarkeit auszeichnete, dagegen sehr schwer schmelzbar war und sich nicht in Formen giessen liess. War dies schmiedbare Eisen verhältnissmässig kohlenstoffreich (0,6—2,3°°), so liess es sich durch plötzliche Abkühlung härten und wurde Stahl genannt, war es kohlenstoffarm (0,1—0,6°), so ging ihm die Eigenschaft der Härtbarkeit ab und es erhielt den Namen Schmiedeisen. Beide Sorten wurden durch eine directe Reduction von Eisenerzen, welche den Namen Rennarbeit führt, hergestellt.

Erst nach dem angegebenen Zeitpunkte begann sich langsam ein Process zu entwickeln, welcher in verhältnissmässig hohen Oefen (Hochöfen) ausgeführt wurde und ein höher gekohltes Eisen (2,3—5° Kohlenstoff) lieferte. Dieses Eisen war nicht schmiedbar, aber leicht schmelzbar und liess sich bequem in Formen giessen. Man fand nun heraus, dass sich aus diesem Eisen als Rohmaterial (daher der Name Roheisen) durch Entziehung von Kohlenstoff (Frischprocess) mit weit besserem Erfolge ein schmiedbares Eisen erzeugen liesse als durch die Rennarbeit.

Lange Zeit hindurch wurde der Frischprocess in kleinen Herden bei Holzkohle ausgeführt und man unterschied als Producte nach wie vor deutlich Stahl und Schmiedeisen.

Hiernach war die einfache Nomenclatur folgende:

Kohlenstoffhaltiges Eisen		
Schmiedbares Eisen (0,1—2,3° C.)		Roheisen (2,3—5° C.)
Schmiedeisen (0,1—0,6° C.)	Stahl (0,6—2,3° C.)	

Hierin wurde auch durch den Puddelprocess bis zur Mitte dieses Jahrhunderts keine wesentliche Aenderung geschaffen, da bis dahin auf diesem Wege nur kohlenstoffarmes Schmiedeisen erzeugt wurde.

Erst als um diese Zeit die Versuche Stahl zu puddeln in Westphalen mit Erfolg gekrönt wurden, fand man ein auf der Grenze stehendes, wegen seines eigenthümlichen Bruchaussehens „Feinkorn" genanntes Eisen, welches ganz vorzüglich zur Herstellung von Eisenbahnschienenköpfen geeignet erschien, und schuf hier zuerst eine technisch brauchbare Uebergangsstufe zwischen Stahl und Schmiedeisen, welche nicht mehr in die alte Nomenclatur passen wollte.

Noch schwieriger wurde die Sachlage, als mit der Erfindung des Bessemer-Processes an Stelle des bisher nur im teigigen Zustande erhaltenen schmiedbaren Eisens nunmehr ein vollkommen flüssiges Product trat, welchem man ohne jede Schwierigkeit oder wesentliche Abänderung des Verfahrens jeden beliebigen Gehalt von Kohlenstoff geben konnte.

Es bildete sich in Folge der Einführung dieses Processes und mehrerer anschliessender Verfahrungsarten eine Reihe von technisch verwertheten Eisensorten aus, bei denen die Härtbarkeit ganz in den Hintergrund trat, während die durch den flüssigen Aggregatzustand hervorgerufenen Eigenschaften der Homogenität und der Schlackenfreiheit den charakteristischen Unterschied gegen die mittels der älteren Methoden erzeugten Eisenarten bildeten.

Viele schlugen nunmehr vor, dieses im flüssigen Zustande erhaltene schmiedbare Eisen Stahl zu nennen, gleichgültig ob es härtbar oder nicht härtbar sei, aber die deutsche Sprache, welche mit dem Worte Stahl stets den Begriff der Härtbarkeit verbunden hatte, konnte sich dieser Wandlung nicht anbequemen, zumal ihr nun ein Wort für das durch Härtbarkeit ausgezeichnete Eisen gemangelt hätte.

So entstand eine heillose Verwirrung in der Bezeichnung, welche weder der redliche Producent, noch der redliche Händler gutheissen konnte. Der namentlich durch die Zoll- und Handelsverträge begünstigte Verkehr der verschiedenen Nationen und die darin angewendete Nomenclatur trug nicht dazu bei, die Begriffe zu klären, sondern im Gegentheile durch Benutzung synonymer Worte für verschiedenartige Gegenstände die Verwirrung nur noch zu vermehren.

So war gewiss der von dem Bergingenieur-Vereine zu Philadelphia ausgehende Vorschlag, ein internationales Comité mit der Zusammenstellung einer einheitlichen Nomenclatur für alle Sprachen der wichtigsten eisenerzeugenden Völker zu beauftragen, ein sehr erwünschter. Die Mitglieder des Comité's waren sich vollständig klar darüber, dass zur Erreichung des Zieles das Aufgeben einzelner

Bedenken von jeder Seite gehörte, und auf dieser Grundlage kam die auf Seite 111 bereits publicirte Vereinbarung zu Stande.

Das sich hieraus ergebende Schema ist nunmehr folgendes:

Kohlenstoffhaltiges Eisen.					
Schmiedbar u. schwer schmelzbar. I. Schmiedbares Eisen.				Leicht schmelzbar u. nicht schmiedbar II. Roheisen.	
In flüss. Zustande erhalten A. Flusseisen		In nichtflüss. Zustande erhalten B. Schweisseisen		mit Graphit:	mit amorphem Kohlenstoff:
härtbar	nicht härtbar	härtbar	nicht härtbar	C. Graues Roheisen	D. Weisses Roheisen.
4. Flussstahl	3. Flussschmiedeisen oder kurz: Flusseisen	2. Schweissstahl	1. Schweissschmiedeisen oder kurz: Schweisseisen		

Hiernach tritt also die Berücksichtigung des flüssigen oder nichtflüssigen Zustandes, in dem das betreffende Eisen erhalten worden ist, in den Vordergrund und die Härtbarkeit dient erst in zweiter Linie als Unterscheidungsmerkmal. Uebrigens aber ist es auch gar nicht schwer, für alle Fälle, wo dies etwa erforderlich erscheinen sollte, die Härtbarkeit zur Unterscheidung von Stahl u. Schmiedeisen zu benutzen und hierunter Fluss- und Schweiss-Stahl, bez. Schmiedeisen oder Eisen zu trennen, also ohne die Nomenclatur zu ändern, folgendes Schema anzuwenden:

Kohlenstoffhaltiges Eisen.					
Schmiedbar u. schwer schmelzbar. I. Schmiedbares Eisen.				Leicht schmelzbar u. nicht schmiedbar II. Roheisen.	
nicht härtbar E. Schmiedeisen		härtbar F. Stahl		mit Graphit:	mit amorphem Kohlenstoff:
im flüssigen Zustande erhalten	im nichtflüss. Zustande erhalten	im flüssigen Zustande erhalten	im nichtflüssigen Zustande erhalten	C. Graues Roheisen	D. Weisses Roheisen.
3. Flussschmiedeis. oder kurz: Flusseisen	1. Schweissschmiedeisen oder kurz: Schweisseis.	4. Flussstahl	2. Schweissstahl		

Nach dieser Nomenclatur kann jeder Handelsmann, jeder Consument, jeder Steuerbeamte, ohne sonst eine Kenntniss des Eisenhüttenwesens zu besitzen, leicht die verschiedenen Eisenarten unterscheiden, nämlich

I und II durch die Schmiedbarkeit,

A von B durch die Homogenität und Schlackenfreiheit im Bruche, oder bei ungeübtem Auge durch eine einfache Aetzung mit Säuren.

C von D durch die Farbe,

E von F durch die Härtbarkeit,

1 und 2 von 3 und 4 wie A von B,

1 und 3 von 2 und 4 wie E von F.

Die gebräuchlichsten Eisenarten nach ihrer Herstellungsweise, welche man natürlich nicht immer dem fertigen Producte ansehen kann, weshalb diese Eintheilung in letzte Linie gestellt werden muss, ordnen sich folgendermaassen unter die vier Gruppen ein:

1. Schweisseisen umfasst: Renneisen, Herdfrischeisen, Puddeleisen, geschweisstes Packeteisen,
2. Schweissstahl umfasst: Rennstahl, Herdfrischstahl, Puddelstahl, Cementstahl, Gärbstahl,
3. Flusseisen umfasst: Bessemereisen, Flammofenfluss- oder Siemens-Martin-Eisen.
4. Flussstahl umfasst: Bessemerstahl, Flammofenfluss- oder Siemens-Martin-Stahl, Gussstahl.

Obwohl dem englischen Ingot das deutsche Wort Guss entspricht, so konnte die Zusammensetzung mit dem letzteren Worte doch nicht angewendet werden, weil man bereits unter Gusseisen ein umgeschmolzenes Roheisen, unter Gussstahl einen umgeschmolzenen Stahl versteht. Dieser Uebelstand, der namentlich noch schwerer in's Gewicht fallen kann, wenn man unter Anwendung höherer Temperaturen häufiger nicht härtbares Eisen durch Umschmelzung verfeinern wird, besteht für andere, z. B. die schwedische Sprache, nicht. Das Comité indessen, zufrieden mit dem erreichten Resultate, hat weitergehende Eintheilungen und Ausbildungen der Nomenclatur der Zukunft überlassen, sich wohl bewusst, dass jede Nomenclatur ihre Mängel haben wird, aber diejenige die beste sein muss, welche diese Mängel so viel als möglich in die letzten Unterabtheilungen drängt. (Verh. d. V. z. Bef. d. Gewerbfl. 1877; Oest. Ztschr. 25. 337.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Gieseeke & Devrient in Leipzig.

№ 36. Chemisches 5. September 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

J. Coquillion, Ueber die *Dissociation der Kohlenwasserstoffe durch Palladiumdraht* und die Beziehungen dieser Thatsache zu den Contact- oder katalytischen Wirkungen. Vf. hat in einer früheren Note mitgetheilt, dass ein rothglühender Palladiumdraht eine langsame Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Sauerstoff bewirkt. Man konnte sich fragen, was geschehen würde, wenn die Menge des Sauerstoffes unzureichend ist oder wenn der Kohlenwasserstoff allein auf den Palladiumdraht einwirkt. Vf. hat Versuche dieser Art angestellt. Wenn man mittels eines Grisumeters (S. 219) Sumpfgas oder Aethylen über eine rothglühende Palladiumspirale strömen lässt, so nimmt das Gasvolum nicht wahrnehmbar ab; erhitzt man aber den Draht auf Weissgluth und leitet das Gas hinreichend oft darüber, so bemerkt man nach dem Abkühlen eine beträchtliche Vergrösserung des Volums; untersucht man den Palladiumdraht in der Nähe seiner Endpole, wo er aufgespannt ist und wo seine Temperatur etwas niedriger ist als an den übrigen Stellen, so bemerkt man darauf einen Absatz von pulveriger Kohle, welcher offenbar von der Dissociation des Kohlenwasserstoffes herrührt. Es wurden diese Versuche mit natürlichem Sumpfgase wiederholt. Auch hier zeigte sich dasselbe Resultat. Die Wirkung des Drahtes besteht also hier in einer vollständigen Dissociation: einerseits setzt sich Kohle ab und andererseits wird Wasserstoff im freien Zustande abgeschieden. Berthelot hat schon darauf hingewiesen, dass das Sumpfgas und das Aethylengas sich durch die Wärme allein in Wasserstoff und Acetylen spalten; Vf. hat mit letzterem Gase nicht gearbeitet, aber Alles weist darauf hin, dass es sich ähnlich wie die übrigen verhalten wird. Als er an Stelle eines Palladiumdrahtes einen Platindraht anwandte, so konnte in keinem Falle eine Vermehrung des Volums beobachtet werden. Aus diesen Thatsachen folgt, dass man bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen mittels Palladiumdraht immer unter solchen Bedingungen arbeiten muss, dass genügende Mengen Sauerstoff vorhanden sind, um eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes zu gestatten. Die Dissociation ist reciprok, denn das Palladium dissociirt sich gleichfalls: Nach Ablauf einer gewissen Zeit hängen seine Moleküle nicht mehr zusammen. Es wird brüchig; unter der Loupe zeigt sich die Oberfläche rissig und porös; es erscheint wie Coaks. Dies ist eine ähnliche Erscheinung wie die, welche man beobachtet, wenn man Ammoniakgas über Eisen- oder Kupferdraht leitet, wo auch Dissociation auf beiden Seiten Statt findet. (C. r. **84.** 1503.)

3. Anorganische Chemie.

W. Smith, Einwirkung von *alkalischen Oxalaten auf Erdcarbonate u. von alkalischen Carbonaten auf Erdoxalate.* Vf. beobachtete, dass, wenn man eine Lösung von oxalsaurem Ammonium mit gepulverter Kreide oder Marmor in Berührung bringt, ein ammoniakalischer Geruch auftritt, und untersuchte diese Reaction quantitativ. Als er eine Lösung von Natriumoxalat mit Calciumcarbonat mischte, erhielt er statt 5,3 Grm. Natriumcarbonat

1,05 Grm. (19,83 p. c.) Nach ½ stündigem Erhitzen waren 52,34 p. c. gebildet. Wurde umgekehrt eine Lösung von kohlensaurem Natrium im Ueberschusse mit oxals. Calcium gemischt, so erhielt man in der Kälte 13,09 p. c. und beim Sieden 78,35 p. c. Behandelte man dieselbe Menge Calciumcarbonat successive mit Natriumoxalat, so entstanden 45,87 p. c. Natriumcarbonat. Nahm man dieselbe Menge Calciumoxalat und behandelte sie successive mit Natriumcarbonat, so wurden 93,83 p. c. zersetzt. Natriumoxalat und Strontiumcarbonat gaben in der Kälte 7,63 p. c., beim Erhitzen ebenfalls 7,63 p. c.; kohlens. Natrium u. oxals. Strontium in der Kälte 57,24 p. c., in der Hitze 79,96 p. c.; oxals. Natrium und kohlensaures Barium in der Kälte 4,84 p. c., in der Hitze 4,97 p. c.; Natriumcarbonat und Bariumoxalat in der Kälte 73,20, in der Hitze 87,96 p. c.; Ammoniumoxalat und Calciumcarbonat in der Kälte 12.27, mit überschüssigem Oxalat 13,53 p. c.; mit überschüssigem Carbonat 19,94 p. c.; Natriumoxalat und Bleicarbonat in der Kälte 6,35, in der Hitze 13,08 p. c.; Natriumcarbonat und Bleioxalat in der Kälte 81,54, in der Hitze 90,61 p. c. (Chem. N. **35.** 272.)

Jul. Philipp, *Einwirkung der Metallsalze auf Ultramarin.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1227.)

S. Kern, Ueber das *Davyum, ein neues Metall.* Ein solches wurde aus einem Platinsande extrahirt und zu Ehren Humphrey Davy's Davyum genannt. Der Platinsand hatte folgende Zusammensetzung: 80,03 Platin, 9,15 Iridium, 0,61 Rhodium, 1,35 Osmium, 1,20 Palladium, 6,45 Eisen, 0,28 Ruthenium, 1,02 Kupfer: Summa 100,09. Er wurde, um die Metalle zu trennen, nach der analytischen Methode von Bunsen behandelt. Die nach der Abscheidung des Rhodiums und Iridiums erhaltene Mutterlauge wurde mit überschüssigem Chlorammonium und salpetersaurem Ammonium erhitzt. Der hierbei entstandene dunkelrothe Niederschlag gab nach dem Glühen eine graue platinschwammähnliche Masse. Diese wurde vor der Knallgasflamme geschmolzen und gab ein Metallkorn von silberähnlicher Farbe. Es wog 0,27 Grm. (600 Grm. Erz waren in Arbeit genommen worden). Die Dichte des Davyums ist 9,385 bei 25°. Es ist hart, aber in der Hitze hämmerbar, wird leicht durch Königswasser und sehr wenig durch siedende Schwefelsäure angegriffen. Aus seiner Lösung wird es durch Kalilauge als gelber Niederschlag gefällt. Schwefelwasserstoff giebt einen braunen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen schwarz wird. Schwefelcyankalium färbt die Lösung des Davyumchlorides roth, ganz so wie eine Lösung von Eisenchlorid. Eine conc. Lösung giebt mit Schwefelcyankalium einen rothen Niederschlag. Vf. meint, dass das Davyum in der von Mendelejeff aufgestellten Classification der Elemente den Platz zwischen Molybdän und Ruthenium einnimmt. In diesem Falle müsste das Aeq. des Davyums gleich 100 sein. Vf. hofft in kurzer Zeit nähere Angaben über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses neuen Metalles mittheilen zu können. Es scheint übrigens selten zu sein, denn der Platinsand enthält nur 0,045 davon. (C. r. **85.** 72.)

4. Organische Chemie.

M. Nencki, Zur Kenntniss der *Leucine.* Vf. hat in einer früheren Abhandlung (Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas, Bern 1876) eines Versuches gedacht, wo nach 14tägiger Digestion von 200 Grm. käuflichen Eiereiweisses mit 100 Grm. frischem Ochsenpankreas eine Substanz erhalten wurde, deren Zusammensetzung und Verhalten gegen Reagentien sie als Leucin kennzeichneten, die jedoch in ihren sonstigen Eigenschaften in mancher Hinsicht von dem gewöhnlichen Leucin abwich. Seitdem hat er mehrere Versuche angestellt, um die Bedingungen zu erforschen, unter denen das neue Leucin entsteht, hat es jedoch bis jetzt nur bei der pankreatischen Fäulniss erhalten können. Er beschreibt die Umstände, unter denen es entsteht, genauer, und giebt eine Beschreibung des Productes sowie eine Vergleichung mit dem gewöhnlichen Leucin. (J. pr. Chem. [N. F.] **15.** 390.)

A. Bauer, Ueber *Bildung von Pimelinsäure.* Diese findet Statt, wenn man auf Amylenbromid ein Gemenge von Kaliumhydroxyl und Cyankalium einwirken lässt. Die Untersuchung wird in Verbindung mit Schuler fortgesetzt. (Wien. Anz 1877. 136.)

H. Schiff, Ueber *Furfuramid und Furfurin.* Furfuramid, $C_{15}H_{12}N_2O_3$, wurde nach der Methode von Townes (Behandlung von wässerigem Furfurol mit seinem 5fachen Volum Ammoniakflüssigkeit) dargestellt. Es schmilzt bei 117° und besitzt im Allgemeinen die vom Entdecker beschriebenen Eigenschaften. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge verwandelt es sich in Furfurin, $C_{15}H_{12}N_2O_3$, welches bei 116° schmilzt (nach Townes unter 100°). Letzteres giebt mit Acetanhydrid *Monacetylfurfurin,* $C_{15}H_{11}N_2O_3 + C_2H_3O$, welches sich bei 240° zu zersetzen beginnt und aller basischen Eigenschaften entbehrt. Mit Schwefelkohlenstoff erwärmt färbt sich das Furfurin roth, ohne dabei verändert zu werden, und mit Chloroform und alkohol. Kalilauge giebt es keine Spur eines den Carbylaminen vergleichbaren Körpers. Mit salpetriger Säure giebt es einen gelblichen krystallinischen Körper von der Formel $C_{30}H_{27}N_5O_{15}$, welcher ein Platindoppelchlorid $(C_{30}H_{27}N_5O_{15}HCl)_2PtCl$ und mit ammoniakalischem Silbernitrat ein körniges völlig lichtbeständiges Silberdoppelsalz liefert. Das Furfuramid verhält sich der salpetrigen Säure gegenüber völlig verschieden. Wird seine

ätherische Lösung mit N_2O_3 gesättigt, so tritt nach völligem Verdunsten des Aethers eine heftige Reaction ein, und unter Entweichen von Stickoxyd hinterbleibt ein rothes Oel, welches unter der Luftpumpe noch Tage lang Gase entwickelt und endlich langsam zu einem harzigen Körper erstarrt, der ausgesprochen saure Eigenschaften hat. Bei Anwendung grösserer Mengen Furfurol (etwa 10 Grm.) sieht man nach dem Verdunsten des Aethers plötzlich eine fast meterhohe Flamme, begleitet von viel Qualm, entstehen, welche rasch verschwindet und ein hoch aufgeblasenes Kohlengewebe zurücklässt. Mit nascirendem Wasserstoff erleidet das Furfurin keine Veränderung; ebensowenig wirken Senföle (Allyl- und Phenylsenföl) darauf ein. Dagegen giebt das Furfuramid mit Allylsenföl eine bei 118° schmelzende, in schönen, seidenartigen, weissen Nadeln krystallisirende Verbindung: $C_{15}H_{12}N_2O_3 + CSNC_3H_5$ und mit Phenylsenföl einen ähnlichen Körper $C_{15}H_{12}N_2O_3 + CSNC_6H_5 + H_2O$. — Von dem oben erwähnten Acetylfurfurin wurde ein Bromderivat: Hexabromacetylfurfurin, $C_{15}H_{11}N_2O_3 + C_2H_3O + 6Br$, dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1186.)

Ad. Wurtz, Ueber das *Chloralalkoholat.* Die Verbindung des Chloralanhydrides mit Alkohol, das Alkoholat oder Aethylat des Chlors ist das Aethylderivat des Chloralhydrates: Es verhält sich zu diesem wie der Alkohol zum Wasser. Sein Siedepunkt, der bei 116° liegt, ist höher als der des Hydrates, was eine Anomalie sein würde, wenn es sich um Verbindungen handelte, die ohne Zersetzung sieden; denn bekanntlich liegt der Siedepunkt der Aethylderivate, des Wassers und der Säuren tiefer als der der entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Diese Regel aber kann sich in dem vorliegenden Falle nicht erfüllen, weil weder das Chloralhydrat noch das Chloraläthylat ohne Zersetzung flüchtig ist. Aus demselben Grunde entspricht auch die Dampfdichte der beiden Verbindungen 4 Volumen. Vf. constatirte durch eine Dampfdichtebestimmung im Hofmann'schen Apparate, dass der Dampf des Chloraläthylates bei 100° vollständig zersetzt ist Es wurde die Dampfdichte gleich 3,33 gefunden, während die Formel $C_2HCl_3O + C_2H_6O$ auf 4 Vol. berechnet 3,35 verlangt. In diesem dissociirten Dampfe, welcher aus Chloralanhydrid und Alkohol besteht, muss das wasserhaltige Kaliumoxalat sein Wasser ebenso verlieren, wie in Luft. Als man bei einem Versuche das krystallisirte und von hygroskopischem Wasser befreite Salz unter Einhaltung der schon früher von dem Vf. beschriebenen Vorsichtsmaassregeln in den dissociirten Dampf des Chloralalkoholates brachte, so sank die Quecksilbersäule, welche auf 514 Mmtr. stand, nach Ablauf von 1½ Stunde auf 417 Mmtr., also beinahe um 100 Mmtr. Diese Thatsache beweist in der That, dass die Entwässerung des krystallisirten Kaliumoxalates in dem Dampfe des Chloralalkoholats mit derselben Leichtigkeit von Statten geht wie in trockner Luft. Aus den früheren Versuchen des Vf. ging im Gegentheile hervor, dass eine solche Entwässerung im Dampfe des Chloralhydrades nicht erfolgt, ein Beweis, dass der letztere Dampf Wasser enthält. (C. r. **85.** 49.)

L. Troost, Ueber die *Dampfdichte der Chloralalkoholate.* Durch obige Mittheilung von Wurtz sieht sich Vf. veranlasst, aus einer grösseren Untersuchung über die Chloralalkoholate, welche noch nicht beendigt ist, die Resultate mitzutheilen, welche er über die Dampfdichten dieser Verbindungen erhalten hat. Dieselben entsprechen ebenfalls wie die des Chloralhydrates 8 Volumen:

	Temperatur des Dampfes.	Spannung des Dampfes.	Dichte beobachtet	Dichte berechnet (8 Volumen.)
Chloralmethylat	99,8°	282 Mmtr.	2,92	3,1
Chloraläthylat	99,3°	254,8 „	3,36	3,35
Chloralamylat	127,5°	259 „	3,98	4,08

Die Versuche waren zuerst mit von dem Vf. selbst dargestellten Proben ausgeführt und später nochmals mit Präparaten verificirt worden, welche er von Personne, dem Entdecker dieser Alkoholate, erhalten hatte. (C. r. **85.** 144.)

O. Wallach und **F. Oppenheim,** Zur Kenntniss der Basen $C_nH_{2n-3}ClN_2$. Nachdem durch Wallach in der auf S. 114 citirten Abhandlung die Wechselwirkung zwischen substituirten Säureamiden und Chlorphosphor ihrem Umfange nach in vorläufig ausreichender Weise festgestellt worden, musste eine nähere Untersuchung der charakteristischsten Endproducte dieser Reaction von Interesse sein. Die Vff. haben deshalb mit dem Studium des *Chloroxäthylins*, $C_6H_9ClN_2$, welches aus Diäthyloxamid entsteht, begonnen. Dieser Base lässt sich durch Einwirkung von Natrium auf ihre Lösung in Petroleumäther das Chlor entziehen, wobei nach der Gleichung

$$2\,C_6H_9ClN_2 + Na_2 = C_{12}H_{18}N_4 + 2\,NaCl$$

Dioxaläthylin, $C_{12}H_{18}N_4$, entsteht. Durch Einwirkung von Brom wurden aus dem Chloroxaläthylin 2 Bromide: ein Tetrabromid, $C_6H_9ClN_2Br_4$, und ein Tribromid, $C_6H_8ClN_2Br_3$, erhalten, deren nähere Untersuchung erkennen liess, dass in beiden 1 Atom Brom substituirt und 2 Atome angelagert sind, während in dem Tetrabromid ausserdem noch BrH enthalten ist:

$$\text{Tetrabromid: } C_6H_9ClN_2Br_4 = C_6H_8ClBrN_2.Br_2.BrH$$
$$\text{Tribromid: } C_6H_8ClN_2Br_3 = C_6H_8ClBrN_2.Br_2.$$

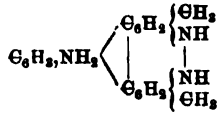
Beide Substanzen krystallisiren: Das Tetrabromid in feinen rothen Nadeln vom Schmelzpunkte 112,5—113,5°; das Tribromid schwieriger in grossen, schön ausgebildeten bei 132 bis 133° schmelzenden hochrothen Krystallen des monosymmetrischen Systems (von Bodewig gemessen). Beim Kochen mit Wasser verlieren sie beide Brom und hinterlassen ein und dieselbe basische Substanz: *Bromchloroxaläthylin*, $C_6H_8ClBrN_2$, welches in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist und schön krystallisirende Salze giebt. Diese Halogenderivate des Oxaläthylins zeigen grosse Analogie mit den entsprechenden des Nicotins, was Vf. durch eine Nebeneinanderstellung erläutert. — In ähnlicher Weise wie Brom kann auch Jod mit dem Chloroxaläthylin verbunden werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1193.)

R. W. Atkinson, Ueber die *Persulphocyansäure.* Dieselbe wurde dargestellt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Vf. beschreibt die Eigenschaften sowie die Niederschläge, welche durch Silber- und Quecksilbernitrat, sowie durch Jodlösung entstehen. Zahlreiche Versuche wurden unter Variirung der relativen Mengen dieser Körper ausgeführt, wobei Verbindungen von der Formel $Ag_2C_2N_2S_3$ u. $AgHC_2N_2S_3$ erhalten wurden. Wenn das gelbe persulphocyans. Silber mit Wasser erhitzt wird, so zersetzt es sich unter Aufbrausen, während ein schwarzer Niederschlag abgeschieden wird. Eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung des letzteren ist Vf. nicht gelungen. Der Verlauf der Reaction ist wahrscheinlich folgender:

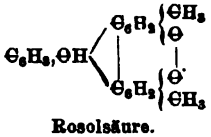
$$Ag_2C_2N_2S_3 + 3AgNO_3 = 2Ag_2S + AgCNS + CO_2 + N_2O_4 + N_2O_3.$$

Das Quecksilbersalz wird beim Erhitzen nicht wahrnehmbar zersetzt. (Chem. N. **35.** 273.)

K. Zulkowsky, *Bildung der Rosolsäure aus Kresol und Phenol.* Vf. theilt vorläufig mit, dass er aus Corallin 5 verschiedene Körper, darunter eine reichliche Menge von *Leukorosolsäure* abgeschieden hat; ferner dass ein Gemenge von 2 Mol. Kresol, 1 Mol. Phenol und 3 Mol. Schwefelsäure mit gepulverter Arsensäure höchstens bis 120° erhitzt sehr rasch eine tief braungelbe Farbe annimmt und sich nach einigen Stunden stark verdickt. Aus der Masse lässt sich dann mittels Wasser Rosolsäure ausziehen. Phenol allein giebt unter diesen Verhältnissen keine greifbaren Mengen dieses Farbstoffes. Dieser Process bildet ein Analogon der Rosanilinbildung und ist eine wichtige Ergänzung der von Liebermann und Schwarzer gemachten Entdeckung, wonach Rosolsäure auch aus Salicylaldehyd und Phenol gebildet wird. Es gewinnt hierdurch die Ansicht, dass die beiden Rosolsäuren, die man aus Fuchsin und Corallin erhält, identisch sind, eine neue Stütze, und der Oxal-Rosolsäure-Process eine richtigere Deutung. Vf. glaubt, dass die folgenden Structurformeln für Rosanilin und Rosolsäure allen bisher bekannten Reactionen am besten entsprechen:



Rosanilin.



Rosolsäure.

(Ber. Chem. Ges. **10.** 1201.)

A. Ladenburg und **Th. Engelbrecht,** *Derivate des Thymols.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1218.)

C. Loring Jackson und **Woodbury Lowery,** Ueber *Parabrombenzylverbindungen*: Parabrombenzylalkohol, Parabrombenzylacetat, Parabrombenzylcyanid, Parabromalphatoluylsäure und deren Salze, Triparabrombenzylamin, Parabrombenzylsulphocyanat. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1209.)

E. Nölting und **J. Boas-Boasson,** Untersuchungen über die *aromatischen Amine*: 1. *Monomethylanilin.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28.** 2; C. Bl. 1877. 421.)

M. W. Iles und **Ira Remsen,** Ueber *Xylolsulphamide.* Die Vff. fügen ihrer letzten Mittheilung über diesen Gegenstand (S. 482) jetzt einiges Neue hinzu. Das Sulphamid vom Schmelzpunkt 132° giebt für sich und mit Kalk destillirt einen in Wasser unlöslichen, aus Alkohol krystallisirenden Körper, dessen genaue Untersuchung vorgenommen werden soll. Durch Oxydation eines Gemisches, in dem das Amid vom Schmelzp. 110° u. das dritte Amid enthalten war, haben sie nicht nur die beschriebene Parasulphamintoluylsäure, sondern auch eine zweite Säure mit ähnlichen Eigenschaften erhalten. Hieran knüpft Remsen eine Beschreibung des Untersuchungsfeldes, welches er noch weiter zu bearbeiten gedenkt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1199.)

O. Zeidler, Ueber *Carbazol.* Da die Formel $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH$ für Carbazol wohl vermuthet, aber nicht bewiesen war, wird, um dies zu thun, einerseits die Unwahrscheinlichkeit einer möglichen Formel $\begin{matrix} C_6H_3{-}NH \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ dargethan, andererseits durch Darstellung eines Nitrosopro-

ductes die erstgenannte Formel bewiesen, da die Existenz dieses Nitrosoproductes die Möglichkeit der Formel $\begin{matrix}\Theta_6H_4\\ \Theta_6H_5\end{matrix}\!>\!N$ ausschliesst. Das Nitrosoproduct $\begin{matrix}\Theta_6H_4\\ \Theta_6H_4\end{matrix}\!>\!N-N\Theta$ ist ein in goldglänzenden, zolllangen Nadeln krystallisirender, bei 82° schmelzender Körper, der in Bildung und Verhalten die ihm zugeschriebene Constitution rechtfertigt. Es ist damit die Auffassung des Carbazols als Imidodiphenyl als bewiesen zu betrachten. (Wien. Anz. 1877. 165.)

Alb. Atterberg, Die *Terpene des schwedischen Holztheers aus Pinus sylvestris.* Aus dem durch trockne Destillation von kienigem Fichtenholze in Schweden erhaltenen Theeröle ist bis jetzt nur ein Bestandtheil, das Reten (durch die Arbeiten von Fritzsche, Wahlforss u. Ekstrand) näher bekannt. Vf. hat daraus u. A. ein Terpen von dem Siedep. 156,5—157,5° dargestellt, welches als *Australen* erkannt wurde und mit dem Terebenten von Berthelot und Riban übereinstimmt. Ein zweites Terpen vom Siedep. 173—175° ist mit keinem anderen der bis jetzt bekannten Terpene identisch und von dem Vf. *Sylvestren* genannt worden. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Geruche, der demjenigen des frischen Fichtenholzes sehr ähnlich ist. Von beiden Terpenen wurden verschiedene Chlorhydrate dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1202.)

J. Kachler, Ueber die *Verbindungen aus der Camphergruppe.* 5. Abhandl. Vf. weist nach, dass bei der Oxydation des Camphers durch Salpetersäure ausser Camphersäure und der von ihm früher schon aufgefundenen Camphoronsäure, $\Theta_9H_{12}\Theta_5$, noch mehrere andere Säuren entstehen, darunter die *Mesocamphersäure*, $\Theta_{10}H_{16}\Theta_4$, die von Kullhem bereits beschriebene *Dinitrohephtylsäure*, $\Theta_6H_{10}N_2\Theta_6$, ferner die *Hydrooxycamphoronsäure*, $\Theta_9H_{14}\Theta_6$, welch letztere in grossen gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Sie liefert ein-, zwei- und dreibasische Salze und giebt bei der Behandlung mit Brom eine ebenfalls sehr schön krystallisirende Säure $\Theta_9H_{12}\Theta_6$. In der Mutterlauge von der Hydrooxycamphoronsäure findet sich eine davon verschiedene, in aus feinen Nadeln zusammengesetzten Krusten krystallisirende Substanz, welche wahrscheinlich nach der Formel $\Theta_7H_{12}\Theta_5$ zusammengesetzt ist. Von zwei weiteren Säuren krystallisirt die eine nur schwer und hat die Formel $\Theta_9H_{12}\Theta_7$, die andere dagegen wurde nur als ein sehr saurer Syrup erhalten. Bei dem näheren Studium der Dinitrohephtylsäure, sowie der daraus darstellbaren Mononitrohephtylsäure wurde gefunden, dass dieselben bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure in Methylisopropylketon, Kohlensäure und ein Gemenge von Ammon und Hydroxylamin gespalten werden; dass ferner durch starke Alkalien wie durch Aetzkali oder Aetzbaryt eine ähnliche, wenn auch nicht vollständige Zersetzung eintritt, der Stickstoff aber nur als salpetrige Säure abgeschieden wird. An der Mononitrohephtylsäure wurde eine auffallende Reaction bemerkt; dieselbe giebt nämlich, mit etwas Kalilauge, salpetrigsaurem Kali und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, eine dunkelblaue Flüssigkeit, ähnlich der Erscheinung, welche die von Meyer dargestellten Pseudonitrole bieten. (Wien. Anz. 1877. 164.)

O. Zeidler, *Verhalten des Camphers zu Chloralhydrat.* Trockener Campher u. trockenes Chloralhydrat geben ohne Zusatz eines Lösungsmittels bei innigem Verreiben eine klare Flüssigkeit. Es genügt die Anwendung beider Körper in molecularem Verhältnisse, um eine klare Lösung zu bekommen, welche selbst bei —15 bis —20° C. keine Krystalle ausscheidet, durch Wasser aber leicht in ihre Componenten zerlegt wird. Aus den Eigenschaften, besonders dem specifischen Drehungsvermögen, welches um 10° geringer als das von Auflösungen von Campher in verschiedenen Lösungsmitteln ist, scheint hervorzugehen, dass die Flüssigkeit nicht eine blosse Lösung, sondern eine moleculare Verbindung von Campher mit Chloralhydrat sei. Chloralalkoholat verhält sich ganz analog dem Chloralhydrat. (Wien. Anz. 1877. 165.)

V. Merz und **W. Weith** geben einige „vorläufige Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Zürich", welche von folgenden Chemikern [*] ausgeführt worden sind:

Ekstrand*, Ueber *Trinitronaphtol (Naphtopikrinsäure)*, $\Theta_{10}H_4(N\Theta_2)_3.\Theta H$. Dasselbe wurde aus Dinitronaphtol durch Behandlung mit überschüssiger Salpetersäure dargestellt. Schmelzp. 176°. Es bildet Salze, die sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit u. schöne Farbe auszeichnen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1232.)

Weber*, Nähere Untersuchung des *Dioxynaphtalins aus α-Naphtalindisulphosäure.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1233.)

Diehl*, *Einwirkung des Chlors und Broms auf Anthracen* und dessen Abkömmlinge. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1233.)

Zetter*, Ueber die *höheren Halogenderivate des Anthracens.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1233.)

Ruoff*, *Einwirkung von Chlorjod auf das Chlorhydrat des Rosanilins, von Perchlorantimon auf Chrysen* und von *Phosphorbromid auf Perbromphenol.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1234.)

Wahl*, Ueber den *Bromkohlenstoff*, Θ_6Br_6, welcher bei der Bromirung des Hexans dem Perbrombenzol vorhergeht. Dieser entsteht schon bei 130—140°. Daneben bildet sich

noch eine krystallisirende Substanz, $C_6Br_6H_4$, gemischt mit $C_6Br_6H_6$ und $C_6Br_6H_8$. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1234.)

May*, *Carbodiphenylimid.* Dieses entsteht leicht und ausgiebig beim Kochen von Quecksilberoxyd mit Sulphocarbanilid in absolutem Alkohol. — Phenylparatolylharnstoff geht um 180° durch überschüssiges Anilin u. Paratoluidin nahezu vollständig in Diphenyl- bez. Ditolylharnstoff über. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1234.)

Hanimann*, Weitere *Reactionsverhältnisse des Dimethylanilins* (vergl. S. 310). Erhitzt man die dimethylirte Base mit Perchlormethan auf 180°, oder mit Chloroform auf 230°, so entsteht ein Carbotetra-Dimethylanilin, $C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_4$, bez. ein Formonyltrimethylanilin, $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$. Beide Körper sind ausgesprochene Basen, krystallisiren in weissen Blättchen, zeigen wenig verschiedene Löslichkeitsverhältnisse, schmelzen bei 81 und 83° u. sind überhaupt kaum zu unterscheiden. Wird jedoch die Formonylsubstanz mit mässig verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so liefert sie reichlich Kohlenoxyd, die Carbobase c. p. Kohlendioxyd. Dieselben Zersetzungen veranlasste um etwa 220° auch conc. Salzsäure; weiterhin wurden Chlormethyl und das Chlorhydrat des Anilins erhalten. Es muss auffallen, dass das an anderen Kohlenstoff gebundene typische Kohlenstoffatom der Formonyl- und Carbobase eine Reactionsfähigkeit und Reactionsart zeigt, als ob es nicht an Kohlenstoff, sondern etwa an Stickstoff gefesselt wäre. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1235.)

W. Hammerschlag, Einige *Bromderivate des Anthracens.* (Ber. Chem Ges. **10.** 1212.)

O. Zeidler, Ueber die im *Rohanthracen neben Anthracen vorkommenden Substanzen.* Es wurden aus 2 Sorten Rohanthracen wesentlich durch fractionirte Krystallisation aus indifferenten Lösungsmitteln die in ihnen enthaltenen Substanzen isolirt, und zwar wird in vorliegender Abhandlung nur der in Essigäther lösliche Theil des Rohanthracens behandelt. In diesem Theile sind, ausser Anthracen in geringer Menge, noch Carbazol, Phenanthren, Fluoren und zwei neue Kohlenwasserstoffe, *Pseudophenanthren*, $C_{16}H_{12}$, und *Synanthren*, $C_{14}H_{10}$, nebst einigen, nicht näher untersuchten Substanzen enthalten. Für Carbazol wird, nebst einigen neuen Angaben über seine allgemeinen Eigenschaften, eine bequeme und einfache Methode der Isolirung aus dem Rohanthracen angegeben, welche bisher fehlte. (Wien. Anz. 1877. 164.)

E. Schunck und **H. Roemer**, Ueber *Anthraflavon* und über ein *neues Dioxyanthrachinon.* Bemerkungen gegen Rosenstiehl. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1225.)

S. M. Jörgensen, Ueber den sog. *Herapathit und ähnliche Acidperjodide.* (Schluss von S. 213) V. (Schluss) Purpureokobaltchloridperjodidsulphat. VI. Zur Theorie dieser Verbindungen und über die Krystallformen niedrigerer und höherer Jodide. (J. pr. Chem. [N. F.] **15.** 418.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Jeanneret, Untersuchungen über die *Zersetzung von Gelatine und Eiweiss durch die geformten Pankreasfermente* bei Luftausschluss. Die Resultate dieser umfangreichen Arbeit sind folgende: 1. Die Zersetzung N-haltiger Substanzen und der Kohlenhydrate durch die Bakterien des Pankreas sind eben so wohl bei Luftausschluss, wie an der Luft möglich. 2. Doch schreitet der Process ganz bedeutend langsamer vorwärts; eine vollständige Zersetzung nimmt ungefähr sechs Mal so viel Zeit in Anspruch bei Ausschluss der Luft, als bei freiem Zutritt derselben. 3. Die gebildeten einfacheren chemischen Verbindungen sind in beiden Fällen die gleichen. Auch in quantitativer Beziehung ist der Unterschied gering. Interessant ist das Auftreten von Tyrosin aus Eiweiss nach 29tägiger, und von Leucin aus Gelatine nach 11tägiger Einwirkung. Bei so langer Fäulniss an der Luft wurden diese Substanzen nicht mehr erhalten. Es ist dies ein weiterer Beweis, dass bei Luftausschluss die Oxydationsvorgänge viel schwächer sind. 4. Bei der Gelatinefäulniss entstehen nur minimale Mengen durch KOH nicht absorbirbarer Gase. 5. Die Menge der CO_2 nimmt unter den gasförmigen Producten des Eiweisses und der Gelatine täglich zu. 6. Die Pankreasbakterien sind Anaërobien, d. h. sie können sich unter Umständen ohne Luft entwickeln und weiter existiren. 7. Zur vollständigen Entwickelung der sog. Köpfchenbakterien ist der Luftzutritt gar nicht nothwendig, wohl aber die Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen; in reinen Zuckerlösungen entstehen sie aus den Pankreaskeimen nicht. (J. pr. Chem. [N. F.] **15.** 353.)

A. Tilden, Ueber die *Oxydationsproducte der Aloine.* Wenn *Nataloin* mit einer 10proc. Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhitzt wird, so entstehen Kohlensäure und Essigsäure. Wird das *Barbaloin* in ähnlicher Weise behandelt, so erhält man nur eine geringe Menge von Essigsäure und einen braunen Niederschlag, dessen Analyse 63,3 C und 3,2 p. c. H ergab. Der entsprechende aus dem *Socaloin* entstehende Körper gab nach der Reinigung 63,8 C und 3,4 p. c. H. Erhitzt man diesen in einem raschen Kohlensäurestrome, so wird ein pulverförmiges gelbes Sublimat erhalten, welches mit einigen orangerothen Nadeln gemischt ist. Dieses von Neuem umkrystallisirt ergab 61,6 C u. 3,4 H. Die Substanzen aus Socaloin und Barbaloin waren identisch und Vf. schlägt dafür den Namen *Aloxanthin* vor. Dasselbe bildet ein orangerothes, bei 260—265° unvollkommen schmelzendes Pulver,

welches bei derselben Temperatur zu sublimiren beginnt und in orangerothen Blättchen oder Pulver sich abscheidet. Es ist schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Aether. Das beste Lösungsmittel ist Essigsäureäthyläther und Eisessig. In kaustischem Natron löst es sich zu einer hellkirschrothen Flüssigkeit ohne Absorptionsstreifen. Mit Zinkstaub erhitzt, entsteht ein Kohlenwasserstoff mit grüner Fluorescenz, der bei 203—205° schmilzt. Mit kaustischem Kalie erhitzt giebt das Aloxanthin eine indigblaue Masse. Es verbindet sich nicht mit Beizen. Seine Formel ist wahrscheinlich $C_{15}H_{10}O_6$, d. h. die eines Methyltetraoxyanthrachinons. Eine Acetylverbindung wurde dargestellt. Mit rauchender Salpetersäure behandelt giebt das Aloxanthin in der Kälte eine gelbe Nitroverbindung, welche die Eigenschaften der Aloetinsäure hat. (Chem. N. **35**. 273.)

Die Eiweisskörper der Pflanzensamen,

von

Dr. H. Ritthausen,

o. ö. Prof. d. Agriculturchemie an d. Univers. zu Königsberg.

In dem Lehrbuche der physiologischen Chemie von Hoppe-Seyler, 1. Theil: allgemeine Biologie, p. 75 f. bespricht der Vf. die Eiweissstoffe der Pflanzenzellen, und nachdem er die Meinung geäussert, dass die in Knospen, jungen Trieben und Samen von Pflanzen enthaltenen Eiweissstoffe Globulinsubstanzen seien, geht er zu einer kurzen verurtheilenden Kritik meiner Arbeiten über die Eiweisskörper der Pflanzensamen über und sagt folgendes: „Allerdings stimmen mit dieser von mir ausgesprochenen Ansicht die Angaben von Ritthausen hinsichtlich der Eiweissstoffe der Pflanzen nicht überein; aber wie Aug. Schmidt bezüglich des Legumin bereits nachgewiesen und Weyl auch hinsichtlich der übrigen pflanzlichen Eiweissstoffe gefunden hat, beziehen sich die Angaben von Ritthausen nicht auf reine unveränderte Eiweissstoffe, sondern auf mehr oder weniger zersetzte und ungenügend gereinigte Körper, welche weder in ihrem Verhalten noch in ihrer Zusammensetzung etwas über diejenigen, aus denen sie gewonnen sind, ergeben. Weyl überzeugte sich, wie es mir in einzelnen Fällen bereits vor ihm und Schmidt gelungen war, dass die Eiweissstoffe der Samen von Pflanzen den Reactionen nach keine anderen Eiweissstoffe allgemein enthalten, als die Eier der Thiere, wenn auch hier und da, wie z. B. im Weizenkleber, sich noch andere Albuminstoffe daneben finden, denen dann eben eine weite Verbreitung nicht zukommt."

Diese hier geäusserten Meinungen können nicht mit Stillschweigen hingenommen werden, um so weniger, als sie sich auf ganz ungenügende Arbeiten und Versuche, auf flüchtige Beobachtungen stützen und die Absicht kund gegeben wird, das Dogma von der völligen Uebereinstimmung zwischen den pflanzlichen und thierischen Eiweisskörpern aus Schutt und Asche wieder auszugraben und auf's Neue zu proclamiren. Um schnell und bequem ans Ziel zu gelangen, wird der Versuch gemacht, Thatsachen, welche mit dieser Theorie nicht im Einklange und ihrer Begründung nur im Wege stehen, einfach dadurch zu beseitigen, dass die durch Nichts bewiesene Behauptung aufgestellt wird, die zur Feststellung jener Thatsachen verwendeten Substanzen seien zersetzte und ungenügend gereinigte Körper.

Hoppe-Seyler beruft sich theils auf eigene Beobachtungen, die er indessen bis jetzt nirgends publicirt zu haben scheint und, wie man aus seinen eigenen Worten schliessen muss, nicht sehr zahlreich und sehr oberflächlich sind, theils auf von ihm inspirirte Arbeiten zweier seiner Schüler, von Aug. Schmidt und Th. Weyl, von denen die eine, von A. Schmidt, so gut wie unbekannt, in keinem der verbreiteten chemischen Journale und im Auszuge auch in keinem der verschiedenen Jahres-

berichte oder Repertorien zu finden ist, die andere aber bisher nur als vorläufige Mittheilung in PFLÜGER's Archiv f. d. ges. Physiol. 12. 637 erschien.

Da diese letztere indessen die einzige mir bekannt gewordene Mittheilung ist, welche über die Ansichten HOPPE-SEYLERS einigermaassen, aber immerhin nur nothdürftig Aufschluss zu geben vermag, so will ich sie hier zunächst vollständig wiedergeben, so weit sie auf pflanzliche Eiweissstoffe Bezug hat. TH. WEYL, stud. med., sagt:

„1. Die Existenz von in Wasser löslichen Eiweisskörpern, ähnlich dem Eieralbuminate der Thiere, ist bisher nicht erwiesen.

2. Globulinsubstanzen sind in den NaCl-Auszügen (10 p. c. NaCl) der zerstossenen Samen von Hafer, Weizen, Mais, süssen Mandeln, Erbsen, weissem Senf, Bertholletia (Paranüsse) in grosser Menge vorhanden. Dieselben zeigen die allgemeinen Reactionen der thierischen Eiweisskörper.

3. Es findet sich in den NaCl-Auszügen von Hafer, Mais, Erbsen, süssen Mandeln, weissem Senf, Paranüssen ein Eiweisskörper, welcher dem thierischen Vitellin aus Eigelb in allen bekannten Reactionen gleicht. Wird der das „Pflanzen-Vitellin" enthaltende NaCl-Auszug durch Wasser gefällt, der reichliche Niederschlag in verdünnter NaCl-Lösung gelöst, so coagulirt die neutrale Lösung bei ca. 75°.

4. Ein mit dem Myosin (KÜHNE) in allen bekannten Reactionen übereinstimmender Körper wird aus den NaCl-Auszügen von Weizenmehl, Erbsen, Hafer, weissem Senf, süssen Mandeln erhalten, wenn man in die genau neutralisirten Auszüge Steinsalzstücke bis zur Sättigung einträgt. In verdünnter neutraler NaCl-Lösung coagulirt das Pflanzen-Myosin wie das Myosin aus Pferdefleisch.

5. AUG. SCHMIDT's Legumin aus süssen Mandeln und aus Erbsenmehl ist ein Gemisch der als Pflanzen-Vitellin u. Pflanzen-Myosin bezeichneten Körper. H. RITTHAUSEN, der die neueren Arbeiten über Eiweisskörper von DENIS, KÜHNE u. HOPPE-SEYLER nicht berücksichtigte und im Ganzen und Grossen zur Gewinnung der pflanzlichen Eiweisskörper nur die Methoden LIEBIG's in Anwendung zog, untersuchte leider fast ausschliesslich Zersetzungsproducte pflanzlicher Globuline. Er hat das Lecithin aus den zu analysirenden Substanzen unvollkommen oder gar nicht entfernt und aus diesem Grunde noch immer den Phosphorgehalt der Aschen als integrirenden Bestandtheil des Eiweissmoleküles angegeben. Sein Legumin aus Hafer, Erbsen, Linsen, Bohnen, Wicken, Saubohnen etc. ist ein Gemisch des veränderten Pflanzen-Vitellins und Pflanzen-Myosins. Es scheint hiernach am besten, den Namen „Legumin" zur Bezeichnung gewisser pflanzlicher Globulinsubstanzen ganz aufzugeben.

6. In den Na_2CO_3-Auszügen (Lösung von 1 p. c. Na_2CO_3) der oben genannten Samen wurden bei schneller Beendigung der Untersuchung und bei Benutzung niederer Temperaturen Caseïn-ähnliche Körper (Albuminate) niemals aufgefunden. Derartige Stoffe lassen sich nur nachweisen, wenn die untersuchten Samen (Paranüsse) irgendwie bereits verändert, z. B. ranzig sind.

7. Die pflanzlichen Globuline werden durch Alkalien oder Säuren je nach der Concentration in kürzerer oder längerer Zeit in Alkali-Albuminat, resp. Acidalbumin (Syntonin) übergeführt.

8. Durch Wasser gefällte pflanzliche Globuline werden durch Stehen unter Wasser in NaCl allmälig unlöslich. Sie lösen sich dann in Sodalösung von 1 p. c. klar auf. Die Globuline sind also in Albuminate umgewandelt.

9. Nach längerer Zeit werden die aus den Globulinen entstandenen Albuminate (Caseïne) unter dem Einflusse des Wassers auch in HCl von 0,8 p. c. unlöslich. Sie lassen sich jetzt von den coagulirten Eiweisskörpern nicht mehr unterscheiden.

10. Die mit Sodalösung (1 p. c.) extrahirten und durch Wasser und CO_2 gefällten pflanzlichen Globuline des Hafers, des Mehles und der Erbsen zeigen, in

Wasser suspendirt, bei Zusatz von einigen Tropfen einer Sodalösung von 1 p. c. ganz dasselbe Verhalten, wie es für das Vitellin aus Eidotter beschrieben ist."

Vergeblich sucht man in dieser Mittheilung, so wie in den Ausführungen von Hoppe-Seyler nach irgend einer näheren Angabe darüber, ob die aus NaCl-Lösung dargestellten Körper auf ihre Reinheit, auf einen Gehalt an anderweiten darin enthaltenen Stoffen, auf ihre elementare Zusammensetzung etc. untersucht wurden. Der Mangel an jedweden analytischen Belegen und Untersuchungen lässt auf eine grosse Abneigung gegen den Verbrennungsofen schliessen, und da auch alle sonst wünschenswerthen, ja unentbehrlichen analytischen Notizen fehlen, auf einen Widerwillen gegen derartige Prüfungen der Niederschläge.

Aug. Schmidt allein scheint einige Analysen der aus Mandeln dargestellten Stoffe gemacht zu haben; was mir aber hierüber aus einer kurzen Notiz im agriculturchem. Centralblatte von Biedermann 1875. 7. 100, in welcher bei Angabe der Zusammensetzung des Pflanzencaseïns nach A. Schmidt u. Ritthausen merkwürdiger Weise die Namen der Analytiker vertauscht worden sind, bekannt geworden ist, lässt keinen Zweifel darüber, dass Schmidt entweder ein ganz unreines fettreiches Product, oder einen von Conglutin ganz verschiedenen Körper unter den Händen gehabt und zur Analyse verwandt hat. Auf Grund dieser Notiz wurde, wenn ich die Angabe bezüglich der Analytiker berichtige, die Zusammensetzung des Präparates aus Mandeln gefunden:

	von A. Schmidt	von Ritthausen
C	54,87 p. c.	50,24 p. c.
H	7,29	6,81
N	16,82	18,34
O	20,50	23,13
S	0,52	0,44

Wenn Hr. Hoppe-Seyler keine anderen Analysen als diese aufzuweisen hat, so weiss ich nicht, was ihn berechtigt, ein Urtheil über die von Anderen mit grösster Sorgfalt und Umsicht ausgeführten Untersuchungen zu fällen; es sei denn, dass er sich mit der Meinung trage, der Glaube an seine Autorität sei stark genug, um sich einmal die Freiheit nehmen zu dürfen, etwas so zu behaupten, wie es ihm gerade passt, ohne es zu beweisen.

Ich will jedoch zunächst dazu übergehen, die Nichtigkeit der von ihm u. seinem Schüler Weyl ausgesprochenen Behauptungen in Bezug auf die von mir ausgeführten Untersuchungen darzuthun; wäre ich auch jetzt geneigt, alles das, was sie dagegen gesagt haben, vollständig zu ignoriren, weil sie mit ihren Einwendungen sich selbst in die grössten Widersprüche verwickeln und nicht einen einzigen haltbaren Beweis für ihre Behauptungen beizubringen vermögen, so halte ich es doch im Interesse der Sache für geboten, darzulegen, dass diese eben nichts weiter zu bedeuten haben. Beide können die Berichte über meine Untersuchungen nur sehr flüchtig und ohne zu prüfen gelesen haben, weil sie sich sonst von dem Ungrunde ihrer Ansichten hätten überzeugen müssen.

Ich bin bei diesen Arbeiten nicht von einer bestimmten vorgefassten Meinung ausgegangen, hatte also keinen Grund, die Resultate einer bestimmten Ansicht anzupassen oder unterzuordnen; was ich als nächstes Ziel erstrebte, war, die zu untersuchenden Körper in möglichster Reinheit und in ihrer Zusammensetzung völlig unverändert darzustellen, um diese, da sehr widersprechende Angaben hierüber vorlagen, mit der den Umständen nach möglich grössten Zuverlässigkeit und Genauigkeit festzustellen. Dieses Ziel ist auch trotz der entgegenstehenden Meinung Hoppe-Seyler's erreicht worden und hat sich dabei ergeben, dass die Eiweisskörper der Pflanzen in ihrer Zusammensetzung sowohl von einander, als auch von den thie-

rischen Proteïnstoffen mehr oder weniger verschieden sind, eine Thatsache, die nicht mehr hinweg zu disputiren ist. Das Schema von Reactionen, das HOPPE-SEYLER seinen Untersuchungen zu Grunde legt, giebt hierüber natürlich nicht den geringsten Aufschluss und können die Körper, die sich diesem Schema anpassen, eine ganz abweichende und verschiedene Zusammensetzung haben.

Zur Darstellung verwandte ich, wie WEYL sehr gut und sehr richtig bemerkt, obwohl ihm das ganz besonders merkwürdig erscheint, nicht die von DENIS, KÜHNE, HOPPE-SEYLER, sondern im Wesentlichen die von v. LIEBIG u. A. bereits angewendeten Methoden, die ich jedoch durch mehrfache, nicht unwesentliche Abänderungen der nach meiner Meinung ihnen noch anhaftenden Mängel zu entkleiden suchte. Um nun nicht weitläufig auf die in meinen Mittheilungen im Journ. für prakt. Chemie u. in der Schrift: Die Eiweisskörper der Getreidearten etc. beschriebene Darstellungsmethode zurückzukommen, will ich hierüber nur Folgendes in Erinnerung bringen.

Darstellung von Legumin und Conglutin.

1. Die gepulverten Samen werden entweder nur mit reinem Wasser von 4—8° C. etwa 6 Stunden lang behandelt, die dann erhaltenen, mit dem Heber abgehobenen Lösungen bei 4—5° C. durch Decantiren möglichst geklärt (12 bis 24 Stunden); oder

2. sie werden wie bei 1 unter Zusatz von geringen Mengen Kalilauge, um damit die in vielen Samen enthaltenen Pflanzensäuren — meist Citronensäure oder Aepfelsäure — zu neutralisiren, bis zur bleibenden schwach alkalischen Reaction extrahirt.

3. Die erhaltenen Lösungen werden durch Zusatz geringer Mengen verdünnter Säure bis zur Bildung eines flockigen, sich leicht absetzenden Niederschlages gefällt.

Den Einfluss der in den Samen enthaltenen Salze, insbesondere des Trikaliumphosphates auf die Löslichkeit des Legumins etc. in Wasser habe ich in meinem Buche besonders besprochen (p. 206).

Die weitere Behandlung der Fällungen besteht ausser in Waschen mit beträchtlichen Mengen Wasser von der angegebenen Temperatur, in Extraction erst mit schwächerem, dann mit starkem, zuletzt 90 proc. Spiritus, hiernach Extraction mit Aether bei Zimmertemperatur, wobei die Substanz in verstopften Flaschen mit jeder Portion frischem Aether längere Zeit in Berührung gelassen wird, so lange von diesem noch etwas gelöst wurde, dann Waschen mit absolutem Alkohol und Trocknen des Rückstandes in der Leere über Schwefelsäure oder einfach in der gewöhnlichen Schwefelsäureglocke.

Von den meisten Präparaten dieser Art wurde zur nochmaligen Reinigung ein Theil in Kaliwasser (mit einem Gehalte von 1—2 Grm. Kalihydrat im Liter) bei 4 bis 8° C. wieder gelöst, die Lösung filtrirt oder decantirt und daraus die Substanz nach dem so eben angedeuteten Verfahren wieder dargestellt.

HOPPE-SEYLER nennt nun diese so dargestellten Substanzen mehr oder weniger zersetzte und ungenügend gereinigte Körper.

Dass diese Behauptung ganz und gar grundlos ist, ergiebt sich aus der Sache, aus der Art der Ausführung des Verfahrens ganz von selbst. Aber HOPPE-SEYLER hat vielleicht jetzt entdeckt, dass ein in Wasser löslicher Proteïnkörper, gleichviel ob an sich oder unter Mitwirkung von Salzen löslich, wenn er in Wasser nun wirklich aufgelöst wird, sich hierbei zersetzt, d. h. etwas von seinen ursprünglichen Bestandtheilen, etwa Stickstoff oder Kohlenstoff, verliert, und diese von dem anfänglichen Eiweissmoleküle abgespalten oder abgelöst werden. Er hat vielleicht nachgewiesen, dass ein in kalihaltigem Wasser löslicher Proteïnkörper beim Lösen in solchem Wasser unter den angegebenen Umständen durch Loslösung bestimmter Moleküle zersetzt werde, dass Stickstoff oder Schwefel oder eine Kohlenstoffgruppe

austritt. Oder hat vielleicht dargethan, dass eine theilweise Zerlegung oder Spaltung der Proteïnsubstanz erfolgt, wenn diese aus solchen Auflösungen durch Zusatz sehr verdünnter und geringer Mengen irgend einer Säure gefällt wird; dass Milch-Caseïn z. B. sich zersetzt, wenn es aus Milch durch Essigsäure und Kohlensäure niedergeschlagen wird.

Seither nahm man allgemein an, dass bei solcher Behandlungsweise, angemessen niedere Temperatur immer vorausgesetzt, keine Zersetzung eintritt, dass weder Stickstoff, noch Schwefel, noch irgend eine Kohlenstoffgruppe aus dem Molekül des Eiweisskörpers ausscheidet. Da ich gerade hierauf ganz besonders meine Aufmerksamkeit richtete, durch entsprechende Versuche und Reactionen zu entscheiden bemüht gewesen bin, ob derartige Spaltungen Statt finden oder nicht, und in keinem Falle, bei sorgsamer Ueberwachung und Ausführung der einzelnen sehr einfachen Operationen das Auftreten z. B. von Ammoniak oder Schwefelkalium nachweisen konnte, so darf mit voller Ueberzeugung ausgesprochen werden, dass die betreffenden Proteïnsubstanzen in ihrer Zusammensetznng völlig unverändert gewonnen wurden.

Ausserdem habe ich aber auch durch zahlreiche Analysen von Legumin-, Conglutin- und Glutencaseïnpräparaten, theils für sich, theils als Kupferverbindung angewandt, welche aus in Kaliwasser wieder gelöster und gefällter Substanz dargestellt waren, gezeigt, dass sie in allen Beziehungen unverändert wieder erhalten werden. Nun zu behaupten, dass beim Auflösen aus den Samen unter Mitwirkung eines ja äusserst geringen Ueberschusses von Kali Zersetzung herbeigeführt werde, das scheint mir doch etwas sonderbar.

Möglicherweise denkt sich Hoppe-Seyler unter Zersetzung in diesem Falle aber nicht Abspaltung einfacherer Verbindungen, wie Ammoniak oder eines schwefelhaltigen oder kohlenstoffhaltigen Körpers, sondern Spaltung der ursprünglich in den Samen enthaltenen Substanz in 2 oder mehrere von einander ganz verschiedene Proteïnstoffe, von denen der eine durch Säuren aus der Auflösung gefällt wird, während die übrigen in Lösung bleiben, so dass Legumin und Conglutin nach der von mir angewandten Darstellungsmethode als Spaltungsproducte jenes ursprünglich vorhandenen Körpers anzusehen wären.

Diese Auffassung bedürfte indessen einer näheren Begründung und des ausführlichen Nachweises, wobei die übrigen Spaltungsproducte darzustellen, zu untersuchen und zu bestimmen wäre, ob die ursprüngliche Substanz nach ihrer Zusammensetzung mit der aus der Analyse der Spaltungsproducte berechneten übereinstimmt. Es stünde aber dieser Auffassungsweise eine andere gegenüber, die als viel näher liegend und natürlicher angesehen werden muss: dass die ursprüngliche Substanz ein Gemenge verschiedener Proteïnstoffe sei und Legumin oder Conglutin einer der Gemengtheile, der nach dem besprochenen Verfahren isolirt und abgeschieden wird. So lange der ursprüngliche Körper nach seiner Zusammensetzung, seinen Eigenschaften und bezüglich seines Verhaltens zu Reagentien nicht bekannt und die Individualität desselben nicht dargethan ist, wird man wohl besser an der letzteren Annahme festhalten, die überdies den mannigfachen synthetischen Bedingungen bei Erzeugung der Eiweisskörper in den Pflanzen sich weit mehr anpasst als die andere.

Es behauptet aber Hoppe-Seyler weiter, dass die von mir untersuchten Proteïnstoffe ungenügend gereinigte Körper seien und sein Schüler, stud. med. Weyl, giebt hierzu den Commentar, indem derselbe sagt: „Er (Ritthausen) hat das Lecithin aus den zu analysirenden Substanzen unvollkommen oder gar nicht entfernt u. aus diesem Grunde noch immer den Phosphorgehalt der Aschen als integrirenden Bestandtheil des Eiweissmoleküles angegeben."

Wie hinfällig dieser Einwand ist, geht aus Folgendem hervor.

1. Nach Hoppe-Seylers eigener Angabe (Allgem. Biologie p. 800 der Physiol.-chem. Analyse 3. Aufl. p. 128), löst sich Lecithin in Alkohol oder Aether, Oelen, Chloroform leicht auf, in Wasser ist es wachsartig quellend.

Darnach ist nicht recht zu begreifen, wie das Lecithin in die von mir dargestellten Niederschläge gelangt sein soll; wenn HOPPE-SEYLER sagt: „werden aus einer wässerigen Lösung bei Gegenwart von Lecithin Eiweissstoffe durch Wasser oder Salze oder vorsichtigen Zusatz von Säuren ausgefällt, so geht stets ein grosser Theil des Lecithins in den Niederschlag über", so muss doch auch nachgewiesen werden, dass die wässerigen oder unter Zusatz von Kali bis zur Neutralisation von Pflanzensäuren bereiteten, sehr verdünnten Lösungen aus Samen Lecithin gelöst enthalten. Seine Anwesenheit aber auch vorausgesetzt, muss es, wenn die Angaben von HOPPE-SEYLER u. A. richtig sind, aus den auf irgend eine Art aus der Lösung gefällten Niederschlägen von Proteïnkörpern, in denen es wie alle anderen Fette natürlich enthalten ist, bei einer genügenden Behandlung mit Alkohol und Aether in Zimmertemperatur vollständig gelöst und entfernt werden. Sämmtliche von mir dargestellten Proteïnsubstanzen sind nun mit solchen Mengen Alkohol und Aether extrahirt worden, dass von einem Rückhalte an Lecithin oder einem anderen Fettkörper niemals die Rede sein kann, und dass ich für jedes der Analyse unterworfene Präparat die vollständige Beseitigung der Fettkörper noch besonders constatirt habe, kann Hr. HOPPE-SEYLER getrost glauben. Es muss noch besonders hervorgehoben werden, dass bei der von mir durchgeführten Behandlung der wasserhaltigen Niederschläge mit anfänglich schwachem, dann stärkerem und zuletzt 90 procent. Weingeiste die Substanz in höchst fein zertheiltem porösen Zustande, welcher bei der nun unmittelbar darauf folgenden Extraction mittels Aether allein die vollständige Auflösung der Fettkörper ermöglicht, erhalten bleibt.

2. Die Zusammensetzung des Lecithin, $C_{44}H_{90}NPO_9$, oder procentisch C = 65,43 p. c., H = 11,16; N = 1,73; P = 3,84; O = 17,84 p. c. zeigt, dass dieser Körper reich an Kohlenstoff und Wasserstoff, arm an Stickstoff ist. Ein Gehalt der von mir dargestellten Proteïnsubstanzen an Lecithin müsste demnach den Gehalt an C und H erhöhen, an N dagegen erniedrigen. Die Analysen sämmtlicher Leguminpräparate und des Conglutin aus süssen und bitteren Mandeln, aus gelben Lupinen ergeben nun im Vergleiche zu den meisten bis dahin vorhandenen Analysen einen wesentlich geringeren Gehalt an C und einen beträchtlich höheren Gehalt an N, sie ergeben eine Zusammensetzung, die von der des Eiweiss und Caseïn bezüglich des C- und N-Gehaltes erheblich abweicht:

	Legumin	Conglutin aus Mandeln	Eier-Eiweiss (nach MULDER)	Caseïn
C	51,48 p. c.	50,24 p. c.	53,73 p. c.	53,6 p. c.
H	7,02	6,81	7,02	7,1
N	16,77	18,37	15,52	15,7
O	24,53	24,13	—	22,6
S	0,40	0,45	1,60	1,0

Da sollen die Präparate nun noch Lecithin enthalten! Stud. med. WEYL sagt es und sein Meister scheint derselben Meinung zu sein.

3. Doch der Phosphorsäuregehalt der Präparate ist ein untrüglicher Beweis für die Anwesenheit des Lecithins, meint WEYL.

Wie viel die Pflanzensamen an Lecithin enthalten, ist bisher von Niemandem bestimmt worden, Angaben hierüber existiren nicht; überall, wo es als Pflanzenbestandtheil erwähnt wird, begnügt man sich mit allgemeinen Andeutungen über sein Vorkommen. Legt man, um doch irgend einen Anhalt zur ungefähren Schätzung der in verschiedenen Samen vorkommenden Mengen zu haben, die von einigen Chemikern bestimmten Phosphorgehalte der mit Aether extrahirten Fette zu Grunde, so ergiebt sich, dass der Gehalt in den meisten Samen nur gering, wenigstens niemals bedeutend ist. TÖPLER z. B. fand in folgenden Fetten die nebenstehenden Mengen

Phosphor (Mittheilungen aus Poppelsdorf, 3. Heft 119; auch HOFFMANN, agricultur-chem. Jahresber. für 1861—1862. 57).

	Phosphor in p. c. des Fettes	Menge des Fettes in 100 Thln. Samen
Fett aus Lupinen	0,29	5,0 p. c.
Erbsen	1,17	2,0
Pferdebohnen	0,72	1,6
Wicken	0,50	3,0
Winterlinsen	0,39	2,6
englisch. Weizen	0,25	1,5
Helena-Weizen	0,28	
Roggen	0,31	2,0
Gerste	0,28	2,5
Hafer	0,44	6,0
Hirse	nicht vorhanden	3,3

Hieraus berechnen sich die Gehalte an Phosphor und Lecithin für 100 Thle. Samen, wenn die angegebenen procentischen Mengen an Fett zu Grunde gelegt werden, wie folgt.

	In 100 Thln. Samen Phosphor	Lecithin
Lupinen	0,0145 p. c.	0,377 p. c.
Erbsen	0,0234	0,608
Pferdebohn.	0,0115	0,299
Wicken	0,0150	0,390
Winterlinsen	0,0101	0,263
engl. Weizen	0,0037	0,096
Roggen	0,0062	0,161
Gerste	0,0092	0,249
Hafer	0,0264	0,686

Angenommen nun, es sei die gesammte Menge des Lecithins der Erbsen (was selbstverständlich aber unmöglich ist) in das von mir dargestellte Legumin übergegangen, resp. darin enthalten, und es sei dies Legumin weder mit Alkohol noch mit Aether extrahirt, sondern in diesem unreinen Zustande getrocknet und analysirt worden, so würden ca. 10 Grm. desselben, als der Menge, die im Durchschnitte von 100 Grm. Samen gewonnen wird, 0,608 Grm. Lecithin und 0,023 Grm. oder 0,234 p. c. Phosphor als diesem angehörig enthalten, und bei der Verbrennung, resp. Aschebestimmung einen Phosphorsäuregehalt von 0,53 p. c. geliefert haben.

Dagegen geben die mit Alkohol und Aether vollständig extrahirten, bis zur Entfernung jeder Spur der in diesen Lösungsmitteln löslichen Stoffe behandelten Präparate 3,58 p. c. Asche mit 3,10 p. c. Phosphorsäure, also 2,6 p. c. mehr als die ganze Menge des Lecithins liefern konnte.

Die Legumin-, Conglutin- und Gluten-Caseïnpräparate, die ich darstellte, können indessen zufolge der in jedem einzelnen Falle auf's Sorgfältigste durchgeführten Extraction mit Alkohol und Aether überhaupt keine Spur von Lecithin enthalten, und die darin vorkommende Phosphorsäure oder auch nur ein kleiner Theil davon kann niemals für einen vom Lecithin herrührenden Bestandtheil erklärt werden. Nähme man auch an, dass das Lecithin bei der Extraction vollständig zersetzt werde und die Glycerin-Phosphorsäure in die Niederschläge vollständig übergehe, so würde dies auf die Resultate der Analysen einen nur geringen Einfluss ausüben können, weil der Gehalt an Lecithin und der daraus hervorgehenden Phosphor-

säure-Verbindung eben sehr gering ist. Die Meinung also, welche Weyl ausspricht und doch wohl auch Hoppe-Seyler theilt, ist völlig grundlos; sie ist eben ins Blaue hinein gesprochen und hat der Autor, wie die vorstehende kurze Auseinandersetzung zeigt, nie darüber nachgedacht, ob das, was er sagt, überhaupt richtig sein kann.

4. Es muss nun auch der zweite Theil des Einwurfes von Weyl: „und aus diesem Grunde noch immer den Phosphorgehalt der Aschen als integrirenden Bestandtheil des Eiweissmoleküles angegeben" ganz bedeutungslos erscheinen. Weyl octroyirt mir hier überdies eine Ansicht, die ich in ganz anderer Form, in ganz anderem Sinne ausgesprochen habe, wie sich Jeder, der den betreffenden Abschnitt in meinem Buche: „Die Eiweisskörper etc." p. 203—206: „Gehalt des Legumins und Conglutins an Phosphorsäure und anderen Aschenbestandtheilen" auch nur flüchtig ansieht, überzeugen wird. Ich mache einen Unterschied zwischen dem Vorkommen des Phosphors in organischen Substanzen, wie es z. B. in den Phosphinen (Aethylphosphin etc.) oder Phosphaminen constatirt ist, und dem Vorkommen als Sauerstoffverbindung, wie z. B. in der Glycerinphosphorsäure u. A. Weit entfernt davon, darüber zu streiten, ob dieser Standpunkt berechtigt ist oder nicht, habe ich nur darzuthun versucht, dass es kein phosphorhaltiges, sondern nur ein Legumin gebe, das Phosphorsäure, Phosphor also als Sauerstoffverbindung enthalte, dass diese Sauerstoffverbindung als constituirender Bestandtheil des Legumins anzusehen sei und Legumin für eine phosphorsäurehaltige Substanz gehalten werden müsse.

Da es aber nicht in meinem Plane liegt, hier näher auf diesen Gegenstand einzugehen, so mag es genügen, darauf hingewiesen zu haben, dass die Aeusserung von Weyl auf einem Missverständnisse dessen, was ich gesagt habe, beruht.

5. Hoppe-Seyler spricht ganz allgemein von ungenügend gereinigten Körpern und kann dies wohl auch so verstanden wissen wollen, dass anderweite Substanzen, als z. B. Stärke, Gummi u. dergl. darin enthalten seien. Nachdem ich in den Berichten über meine Untersuchungen bereits gesagt habe, dass ich die dargestellten Präparate immer auf einen Gehalt an solchen Stoffen prüfte und die Methoden, nach denen die Prüfung ausgeführt wurde, angab, da ich mit ganz besonderer Sorgfalt darauf bedacht gewesen bin, die Verunreinigung durch diese Materien möglichst zu verhüten, so darf ich mich der Mühe überhoben erachten, eine solche Meinung näher zu beleuchten. Zahlreiche Analysen der von mir dargestellten Präparate beweisen, dass die Substanzen in möglichster Reinheit gewonnen wurden und stickstofffreie Körper gar nicht oder nur in minimalen Mengen noch darin enthalten sein konnten; ich habe nur nöthig, auf die gefundenen Gehalte an Stickstoff hinzuweisen, z. B.

Legumin	Conglutin aus			Gluten-Caseïn aus	
	bittern	süssen Mandeln	gelben Lupinen	Hafer	Weizen
16,77 p. c.	17,97 p. c.	18,37 p. c.	18,40 p. c.	16,91 p. c.	17,14 p. c.

um zur Genüge darzuthun, dass von einem namhaften Gehalte an Kohlehydraten z. B. nicht die Rede sein kann.

Die von mir mitgetheilten Untersuchungen über die Krystalloide der Ricinussamen („Die Eiweisskörper der Getreidearten etc." p. 182—187) können, wie aus meinen Worten hervorgeht, nur als vorläufige Mittheilung angesehen werden; die Untersuchung ist keineswegs beendet und war die Fortsetzung, an der ich bisher nur durch mancherlei Umstände behindert gewesen bin, beabsichtigt. Als Material hierzu habe ich aus dem a. a. O. erwähnten Krystalloidmehle damals schon durch einfaches Abschlämmen mittels Aether eine Masse in beträchtlicher Menge dargestellt, welche zu ca. 75 p. c. (aus dem Stickstoffgehalte, welcher zu 12,48 p. c. gefunden wurde, berechnet) aus wohl erhaltenen Krystalloiden, gemischt noch hauptsächlich mit fasrigen Gewebsstoffen, besteht. In einiger Zeit darf ich hoffen, über weitere und eingehende Untersuchung dieses Materiales berichten zu können.

Weiterer Beweise für die völlige Grundlosigkeit der von Hoppe-Seyler und Weyl geübten Kritik und ihrer Beurtheilung meiner Untersuchungen über die Eiweisskörper der Pflanzensamen bedarf es nicht; die Ergebnisse sind Hoppe-Seyler unbequem und mit seiner Ansicht über die Natur dieser Körper nicht in Einklang zu bringen, da bleibt denn nichts Anderes übrig, als den Versuch zu machen, sie wenigstens für den Augenblick zu beseitigen, indem man alle die untersuchten Producte für zersetzte und unreine Körper erklärt. Beweise dafür sind ja nicht nöthig; es genügt, wenn Hr. Hoppe-Seyler es sagt.

Dass diese Resultate allerdings zu ganz anderen Schlüssen führen, als die, wie es scheint, sehr mühelosen Versuche von Hoppe-Seyler und Weyl geführt haben, und dass sie der Annahme von einer vollständigen Uebereinstimmung zwischen pflanzlichen und thierischen Eiweissstoffen widersprechen, diese Lehre hinfällig machen, zeigt sich ganz besonders deutlich, wenn den analytischen Resultaten, der gefundenen procentischen Zusammensetzung die Gestalt einer Formel gegeben wird. Ich habe in Folgendem die Analysen auf Formeln von 18 At. Stickstoff, um sie bequem mit der Lieberkühn'schen Eiweissformel $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$ vergleichen zu können, berechnet, und da sie nichts Anderes als ein in eine Formel gebrachter Ausdruck der Analysen sein sollen, Schwefel in Bruchtheilen von 1 At. ausgedrückt. Diese Berechnung ergiebt:

Conglutin (aus Lupinen)	$C_{58}H_{95}N_{18}O_{20}S_{0,40}$
„ (aus Mandeln)	$C_{58}H_{93}N_{18}O_{20}S_{0,20}$
Gliadin (aus Weizen)	$C_{61}H_{99}N_{18}O_{19}S_{0,40}$
„ (aus Hafer)	$C_{62}H_{109}N_{18}O_{18}S_{0,75}$
Legumin (aus Erbsen etc.)	$C_{64}H_{105}N_{18}O_{22}S_{0,20}$
Gluten-Caseïn (aus Weizen)	$C_{65}H_{104}N_{18}O_{20}S_{0,4}$
„ -Fibrin do.	$C_{68}H_{106}N_{18}O_{18}S_{0,4}$
Mucedin do.	$C_{68}H_{104}N_{18}H_{20}S_{0,4}$
Eiweiss	$C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$
Maisfibrin	$C_{74}H_{112}N_{18}O_{20}S_{0,40}$
Legumin (aus weissen Bohnen)	$C_{74}H_{119}N_{18}O_{29}S_{0,20}$

Es würde natürlich sehr leicht sein, genauer u. schärfer der Zusammensetzung sich anpassende Formeln zu berechnen; da sie indessen so lange, als sie nicht durch anderweite Ermittelungen einigermaassen wenigstens controlirt und begründet sind, keinen Werth haben, so verzichte ich darauf, bis weitere entsprechende Untersuchungen angestellt sein werden.

Inzwischen mehren sich die Thatsachen, die gegen die Lehre von der ganz gleichartigen Zusammensetzung der Thier- und Pflanzen-Eiweisskörper sprechen. Sachsse (Die Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteïnsubstanzen, Leipzig 1877 bei Leopold Voss, p. 316) fand für die Substanz der Krystalloide der Paranüsse (Bertholletia) im Mittel die Zusammensetzung

C	=	51,00 p. c.
H	=	7,25
N	=	18,06
O	=	21,51
P_2O_5	=	0,82
S	=	1,36

die also wiederum von der des Eiweiss sehr bedeutend abweicht.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Einfache Bereitungsweise reinen Kupferchlorürs, von R. Böttger. Zu einer Kupfervitriollösung fügt man so viel Kochsalz, als sich darin in der Wärme auflösen kann, wirft eine entsprechende kleine Menge Kupferblechstreifen dazu und erhält das Ganze ca. 10 Minuten lang im heftigsten Sieden, bringt die Flüssigkeit sodann auf ein Papierfilter und lässt das Filtrat tropfenweise in kaltes Wasser fliessen. Das im Wasser unlösliche Kupferchlorür scheidet sich hierbei in Gestalt eines zarten schneeweissen Pulvers ab. (Jahresb. d. phys. V. zu Frankfurt a. M.; Pharm. Centralh. 18. 211.)

Ueber das Verhalten thierischer Wolle zu einer ammoniakalischen Lösung von Fuchsin; von R. Böttger. Einige französische Chemiker haben gezeigt, dass das Fuchsin oder Anilinroth sich wie eine schwache Säure verhält, indem es sich z. B. mit Ammoniak vereinigt zu einer völlig farblosen Verbindung und in diesem Zustande ungeeignet ist, thierische Wolle roth zu färben, wenn nicht unter Mitwirkung einer Säure der Farbstoff zum Vorschein gebracht wird. Jaquemin hat nun aber nachgewiesen, dass auch ohne Intervention einer Säure die Gegenwart des rothen Farbstoffes constatirt werden könne. Es genügt nämlich, ein Stück Wollengewebe, welches vorher befeuchtet ist, in die farblose ammoniakalische Lösung einzutauchen und dann mässig zu erwärmen, um die überraschende Thatsache zu zeigen, dass ein Stoff sich lebhaft roth färbt mitten in einer farblosen Flüssigkeit. Nach Hofmann ist das Fuchsin jedoch die Verbindung einer farblosen organischen Base (des Rosanilins) mit einer Säure (z. B. Salzsäure oder Essigsäure). Da nun aber diese Säuren im Fuchsin durch die Behandlung mit Ammoniak gebunden (neutralisirt) werden, so kann man nicht annehmen, dass die Wolle es ist, welche das Salz zersetzt und die Reconstruction des rothen Farbstoffes bedingt. Es bleibt sonach nur übrig, die Verbindung des Fuchsins und Ammoniaks als eine Molecularverbindung anzunehmen, welche sich durch Wärme dissociirt. Nach des Vf's. Ansicht braucht man gar nicht seine Zuflucht zu einer Molecularverbindung zu nehmen, sondern das Ammoniak einfach als Lösungsmittel für Fuchsin zu betrachten und in Folge einer Verdunstung dieses Lösungsmittels an der Luft oder durch Benetzung des eingetaucht gewesenen Wollenstoffes mit Wasser, das Auftreten der rothen Farbe zu erklären. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankfurt a. M.; Pharm. Centrah. 18. 218.)

Einfache Gewinnungsweise von Platinschwarz; von R. Böttger. Ein ausserordentlich wirksames Platinschwarz, z. B. behufs Gewinnung von Essigsäure aus Weingeist, desgleichen zur Entzündung von Leuchtgas unter Vermittelung von Schiesswolle etc. erhält man auf folgende Weise: Man fügt zu einer Auflösung von Platinchlorid eine hinreichende kleine Menge sog. Seignettesalzes (weinsauren Kalinatron) und bringt das Ganze zum Sieden. Unter stürmischer Entwickelung von Kohlensäure scheidet sich dabei in wenig Augenblicken alles Platin im fein vertheilten Zustande als sog. Platinschwarz ab, das man dann nur auf einem Papierfilter gehörig auszusüssen und schliesslich bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur zu trocknen hat. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankfurt a. M.; Pharm. Centralh. 18. 218.)

Technische Notizen.

Ueber ein die Oele gelb färbendes Bleiweiss; von Fr. Weil und Ferd. Jean. Die Vff. haben ein nach dem holländischen Verfahren dargestelltes Bleiweiss untersucht, das den Uebelstand zeigte, mit Oel angerieben nach etwa 24 Stunden gelb zu werden. Die gelbe Färbung zeigte sich aber nur im Inneren der Masse; die Oberfläche blieb vollständig weiss. Die Ursache dieser Färbung konnte nur im Bleiweiss liegen, da dieselbe selbst nach dem Anreiben mit reinem Nelkenöle auftrat. Es ergab sich, dass das Bleiweiss freies Bleioxyd enthielt, und diesem war vermuthlich die Gelbfärbung zuzuschreiben. Ein directer Versuch bestätigte diese Vermuthung. Man suspendirte Bleiweiss in destillirtem Wasser, leitete einen Kohlensäurestrom hindurch, trocknete es und verrieb es mit Oel. Hier zeigte sich die Färbung nicht. Hieraus erklärt sich auch, warum die Färbung nicht an der Oberfläche auftritt, indem die äusseren Theile des Bleiweiss genügend Kohlensäure aus der Luft aufnehmen, bevor sich die Bleiseife bilden kann. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 28. 5.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 37. Chemisches Central-Blatt. 12. September 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Kolbe, *Zeichen der Zeit.* II. (J. pr. Chem. [N. F.] 15. 473.)

E. Wiedemann, Beiträge zur Geschichte der *Naturwissenschaften bei den Arabern.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 480.)

J. J. Mackenzie, Ueber die *Absorption der Gase durch Salzlösungen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 438.)

A. Wüllner, Ueber die *elektrische Influenz auf nichtleitende feste Körper.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 361.)

W. Hankel, Ueber das *elektrische Verhalten der in Wasser oder Salzlösungen getauchten Metalle* bei Bestrahlung durch Sonnen- oder Lampenlicht. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 402.)

J. Schuhmeister, Versuche über das *Wärmeleitungsvermögen der Baumwolle, Schafwolle und Seide.* Die Versuche wurden nach der Methode ausgeführt, welche Stefan bei seinen Untersuchungen über die Wärmeleitung in Gasen angewendet hat. In den Zwischenraum zwischen dem Lufthermometer und seinem äusseren Mantel wurden die zu untersuchenden Substanzen in verschiedenen Mengen eingebracht. Der Raum zeigte immer ein grösseres Leitungsvermögen, wenn einer der drei Stoffe eingeführt als wenn er mit Luft allein gefüllt war, und zwar stieg das Leitungsvermögen mit der Menge der eingeführten Substanz. Wird das Leitungsvermögen der Luft = 1 gesetzt, so ist das eines Raumes, welcher p Grm. Substanz in 1 C.-C. enthält, für mässige Werthe von p gegeben durch K für Baumwolle $= 1 + 7{,}3\,p$; für Schafwolle $= 1 + 2{,}8\,p$; für Seide $= 1 + 2{,}5\,p$. Lehren diese Versuche, dass das Leitungsvermögen der Substanzen das der Luft überragen muss, so zeigten andere, bei denen den Stoffen Wasserstoffgas statt Luft beigemengt war, dass das Leitungsvermögen dieser Substanzen auch das des Wasserstoffes übersteigt. Um nach einer Annäherungsformel das Leitungsvermögen berechnen zu könne, wurden noch die spec. Gewichte bestimmt und für Baumwolle $s = 1{,}707$, für Schafwolle $= 1{,}525$, für Seide $= 4{,}198$ gefunden. Das Wärmeleitungsvermögen der Luft = 1 gesetzt, wurde das der Baumwolle = 37, der Schafwolle — 12, der Seide = 11 berechnet. (Wien. Anz. 1877. 183.)

J. G. Wallentin, Zur Theorie der *Wirkung von Cylinderspiralen mit variabler Windungszahl.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 452.)

W. Hankel, Notiz über einen *Wechsel in der Richtung des Polarisationsstromes* nach Durchleitung von abwechselnd entgegengesetzt gerichteten galvanischen Strömen. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 429.)

3. Anorganische Chemie.

G. Lemoine, *Dissociation der gasförmigen Jodwasserstoffsäure* bei Gegenwart eines Ueberschusses des einen ihrer Elemente. Vor einigen Jahren (1875. 321) hat Vf. das chemische Gleichgewicht studirt, welches sich zwischen gleichen Aequivalenten von Wasserstoff und Joddampf herstellt. Temperatur und Druck bedingen in Bezug auf die Schnellig-

keit, mit welcher das System seinen Gleichgewichtszustand erlangt, beträchtliche Verschiedenheiten, doch ändert der Druck den Grenzwerth selbst nur in unbedeutender Weise. Die folgenden Versuche haben den Zweck, festzustellen, welchen Einfluss ein Ueberschuss eines der beiden Elemente auf den Gleichgewichtszustand ausübt. Sie wurden genau unter denselben Bedingungen wie die früheren Versuche ausgeführt, und zwar bei einer Temperatur von 440°, um in möglichst kurzer Zeit den Endzustand herzustellen. Die Natur des letzteren wurde durch eine rasche Abkühlung festgestellt. Auf dieselbe Menge Wasserstoff liess man successive 1, $^3/_4$, $^1/_2$, $^1/_4$ Aequivalent Jod einwirken. Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, die eine bei hohem (2,3 Atmosphären), die andere bei niedrigem (0,5 Atm.) Drucke. Die Resultate können unter zwei verschiedenen Formen berechnet werden: 1. Man berechnet unmittelbar nach dem Versuchsergebnisse das Verhältniss des frei gebliebenen Wasserstoffes zur Gesammtmenge des ursprünglich vorhandenen. Wenn man von reiner Jodwasserstoffsäure ausgeht u. dieses Verhältniss 0,24 ist, so sind 0,24 dieses Gases zersetzt worden. 2. Man berechnet hieraus das Verhältniss der dissociirten zur möglichen Jodwasserstoffsäure, d. h. zu der Menge, welche sich gebildet haben würde, wenn alles Jod verbraucht wäre. Die Resultate sind folgende:

Verhältniss der Aequivalente von J zu H.	Verhältniss d. dissociirten HJ zu dem mögl. HJ.	Verhältniss d. vorhandenen HJ zu dem mögl. HJ.
1,000	0,24	0,76
0,784	0,17	0,83
0,527	0,14	0,86
0,258	0,12	0,88

Diese Versuche beziehen sich auf 2,3 Atmosphären. Für geringere Drucke stellt sich das Gleichgewicht sehr langsam her, doch ändert sich der Grenzwerth nicht in wahrnehmbarer Weise. Als wichtigstes Resultat hebt Vf. hervor, dass bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffe die Stabilität der Verbindung vermehrt wird, d. h. dass die Menge der dissociirten Verbindung abnimmt, doch wird letztere nie gleich Null; denn wenn man den Ueberschuss noch so gross nimmt, so tritt noch niemals eine vollständige Verbindung ein: Bei 440° wird eine gegebene Menge Wasserstoff immer noch 0,10—0,12 zersetzten Jodwasserstoff geben, wie klein auch die Menge des beigemengten Joddampfes sein möge. (C. r. **85.** 34.)

Fr. Stolba, Ueber das *krystallisirte Kieselfluormagnesium*. Vor einiger Zeit theilte Boricky dem Vf. mit, er habe mit Hülfe des Mikroskopes beobachtet, dass das Kieselfluormagnesium schöne hexagonale Krystalle bildet, und forderte ihn auf, die Verbindung näher zu untersuchen. Das Resultat dieser nunmehr abgeschlossenen Untersuchung bestätigt entgegen den Angaben der Lehrbücher (welche das Kieselfluormagnesium als durchsichtige gummiartige Masse anführen) den Befund Boricky's und ergab, dass das Kieselfluormagnesium ausserordentlich leicht und schön krystallisirt. Man erhält die Verbindung am einfachsten durch Behandlung von gebrannter oder kohlensaurer Magnesia mit Kieselflusssäure, welche Materialien im Zustande möglichster Reinheit genommen werden sollen. Es ist nothwendig mehr Kieselsäure anzuwenden, als die Rechnung verlangt, etwa 6—10 p. c. derselben, und man verfährt am besten in dieser Art. Die Magnesia oder kohlensaure Magnesia wird mit Wasser zu einem zarten Brei zerrieben und in kleinen Antheilen in die Kieselflusssäure eingetragen, die sich in einer mittels Wasserbades erwärmten Platinschale befindet. Man rührt fleissig um, damit der Brei mit möglichst viel Kieselflusssäure in Berührung komme und rasch gelöst werde, und dampft schliesslich im Wasserbade ein, bis die Masse dickbreiig geworden ist. Zur Trockne einzudampfen ist zweckwidrig, da das gebildete Kieselfluormagnesium schon bei 100° C. neben Wasser auch Fluorkiesel verliert, und demnach zersetzt wird. Man zersetzt den Rückstand so lange mit Wasser in kleinen Antheilen, als sich noch etwas lösen will, und filtrirt von dem Ungelösten ab. Diese Filtration macht keine Schwierigkeit. Das Filtrat lasse man am besten in Platin freiwillig verdunsten, wobei man einen schönen Krystallanschuss erhält. Trennt man diese Krystalle von der Mutterlauge, löst in Wasser auf und lässt das Filtrat wiederum verdunsten, so erhält man ein noch reineres Product. — Eine andere Methode der Darstellung wäre diese. Man versetzt eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Magnesium mit concentrirter Kieselflusssäure und so viel hochgradigem Weingeiste, dass ein neuer Zusatz keine Fällung mehr bewirkt, und bringt sogleich auf ein Filter von feiner extrahirter Leinwand oder Baumwollstoff. Man saugt unter Anwendung von Luftdruck möglichst rasch ab, süsst den Niederschlag mit Weingeist ab, löst hierauf in der genügenden Menge Wasser auf, fällt nach dem Filtriren dieser Lösung nochmals mit Spiritus, wobei wie oben erwähnt verfahren wird. Lässt man das in dieser Art erhaltene Präparat trocknen, so erhält man ein aus feinen Nädelchen bestehendes recht reines Product. Bei dieser Darstellungsweise muss man nach der ersten Fällung mit Weingeist deswegen sogleich filtriren, weil sich bei längerem Stehen Kieselerde ausscheidet, welche das Filtrat verstopfen würde. — Das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte Kieselfluormagnesium bildet durchsichtige farblose schöne Krystalle, welche dem rhomboëdrischen Krystallsysteme angehören und desto grösser sind, je langsamer die

Lösung verdunstete. Sie verwittern an trockener Luft langsam, rascher über Schwefelsäure, wobei sie milchweiss werden, aber ihre Form beibehalten. Die Dichte derselben in Pulverform wurde mittels der gesättigten wässerigen Auflösung ermittelt und in zwei Versuchen zu 1,785—1,792 ($17^1/_2$° C.) bestimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Thl. Salz in 1,534 Thln. Wasser auf; die gesättigte Lösung besitzt eine Dichte von 1,2351 ($17^1/_2$° C.). Wird diese Lösung erwärmt, so trübt sich dieselbe, indem sie durch eine Statt findende Zersetzung und Ausscheidung opalartig erscheint. Beim Abkühlen und längeren Stehen verschwindet der Absatz nach und nach, so dass die Flüssigkeit nunmehr nur schwach getrübt ist. Hat man jedoch vorher etwas Kieselflusssäure zugefügt, so tritt das Opalisiren nicht ein, und kann, wo es Statt gefunden hat, durch Zusatz der Kieselflusssäure beseitigt werden. Eine in der Wärme unter Zusatz von Kieselflusssäure bereitete Auflösung scheidet in der Kälte Krystalle ab, ebenso wie eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete gesättigte Auflösung in der Frostkälte, woraus hervorgeht, dass die Löslichkeit des Salzes mit der Temperatur zunimmt. Die Zusammensetzung des bei gewöhnlicher Temperatur durch freiwilliges Verdunsten in Platingefässen dargestellten Salzes wurde an kleinen Krystallen bestimmt, welche nicht verwittert und frei von Mutterlauge waren. Sie entspricht der Formel $\mathrm{MgFl_2,SiFl_4} + 6^1/_2\mathrm{H_2O}$. Das durch hochgradigen Weingeist gefällte Salz ergab nach dem Trocknen 41 bis 38,34 p. c. Wasser, also 3 p. c. weniger. Zum Behufe der Analyse des Salzes wurde das sorgfältig ausgesuchte Präparat einerseits durch Zersetzung mit conc. Salpeterlösung in Kieselfluorkalium umgesetzt und aus dem Gewichte desselben der Gehalt an Silicium berechnet, wobei das Filtrat zur Bestimmung des Magnesiums diente, andererseits zur Bestimmung des Wassergehaltes mittels sehr überschüssiger Magnesia so behandelt, wie Vf. es früher angegeben hat. Die Menge des in Form von Fluorkiesel vorkommenden Fluors wurde acidimetrisch durch Titriren ermittelt. — Um das Verhalten beim Trocknen im Luftbade kennen zu lernen, wurden mehrere kleine Krystalle im Gewichte von 1 Grm. im bedeckten Platintiegel theils bei 100° C, theils bei 1:0° C. getrocknet und hierbei ermittelt, dass das Salz schon bei 100° C. ausser seinem Wassergehalte viel Fluorkiesel verliert, und dass man bei anhaltendem Trocknen schon bei 100° C., schneller bei 120° C. neben dem Wasser auch das Kieselfluor bis auf wenige Procente austreiben kann. Die Krystalle werden hierbei milchweiss, behalten aber die Form und werden leicht zerreiblich. So verloren bei 100° C. nach 111stündigem Trocknen die Krystalle 72 p. c. Wasser und Fluorkiesel, und hierauf weiter bei 120° C. noch 23 Stunden erwärmt 73,6 p. c., während sie nach der Theorie 77,19 p. c. Wasser und Fluorkiesel enthalten. Beim Glühen wurde der Rest des Fluorkiesels mit Leichtigkeit ausgetrieben. — Lässt man auf die stark sauer reagirende Auflösung des Kieselfluormagnesiums bei Siedhitze unter Zusatz von Lackmustinctur titrirte Natronlauge einwirken, so findet man, dass die alkalische Reaction erst dann Statt findet, wenn die der Gleichung

$$\mathrm{MgFl_2,SiFl_4} + 4(\mathrm{NaH\Theta}) = \mathrm{MgFl_2} + 4(\mathrm{NaFl}) + \mathrm{Si(\Theta H)_4}$$

entsprechende Zersetzung Statt gefunden hat. Hiermit stimmt auch die Erfahrung überein, dass man für eine und dieselbe Menge krystallisirten Kieselfluormagnesiums dieselbe Menge Normallauge verbraucht, ob man die Titrirung an der Verbindung oder an dem durch Umsetzung mit Kaliumsalzen erhaltenen Kieselfluorkalium vornimmt. Die besten Resultate erhält man bei kleineren Mengen bis etwa 0,5 Grm., da sich zu Ende der Operation durch Lackmusfarbstoff gefärbte Flocken von Fluormagnesium ausscheiden, welche bei grösseren Mengen den Eintritt der alkalischen Reaction schwieriger erkennen lassen. In diesem Falle kann man die heisse Flüssigkeit einige Zeit der Ruhe überlassen, damit sich der violette Niederschlag absetze; und man beobachtet die Einwirkung der Lauge an der am Rande befindlichen geklärten Flüssigkeit, wobei man eine Farbenveränderung mit Leichtigkeit bemerken kann. Oder man versetzt mit so viel Natronlauge, dass die Flüssigkeit entschieden alkalisch reagirt, filtrirt, süsst den Niederschlag aus und geht zunächst mit Normalsäure, später mit Normallauge bis zum Eintritte der Blaufärbung zurück. Da sich der eben angeführten Gleichung zu Folge für 1. C.-C. Normallauge nach Mohr der Factor 0,07067 für das krystallisirte Kieselfluormagnesium berechnet, so ergiebt sich aus dieser ziemlich hohen Zahl die Nothwendigkeit, mit schwächerer Lauge zu arbeiten. In dieser Art ergaben:

	Gramme krystallisirtes Kieselfluormagnesium	Verbrauchte Normallauge (reducirt).	Berechnete Menge.
1.	0,0794 Grm.	1,117 C.-C.	0,0788 Grm.
2.	0,2024 „	2,89 „	0,2041 „
3.	0,508 „	7,20 „	0,50882 „
4.	0,2294 „	3,26 „	0,2303 „
5.	0,2114 „	2,98 „	0,2105 „
6.	0,3400 „	4,80 „	0,3392 „

Bei den Versuchen 1., 2. und 3. wurde direct titrirt, bei denen 4., 5. und 6. wurde die Verbindung durch Kaliumsalze zersetzt, und das ohne Verlust gesammelte Kieselfluorkalium

titrirt. Vf. bemerkt, dass das Kieselfluorkalium auf Stopfen von extrahirter Baumwolle gesammelt und ausgesüsst wurde unter Anwendung von Luftdruck. Wie sich aus diesen Versuchen ergiebt, bietet diese maassanalytische Methode ein bequemes Mittel dar, die Menge des reinen Salzes rasch und mit befriedigender Genauigkeit bestimmen zu können. (Böhm. Ges. d. W. 1877; vom Vf. mitgetheilt.)

4. Organische Chemie.

C. Friedel und **J. M. Crafts**, Ueber eine neue allgemeine Methode zur *Synthese von Kohlenwasserstoffen, Ketonen* etc. 3. Mitth. (vergl. S. 550). Das Chloraluminium ist nicht das einzige metallische Chlorid, welches die von den Vff. früher beschriebene Reaction bewirkt. Mehrere andere verhalten sich ebenso, aber keines der bis jetzt untersuchten giebt bessere Resultate. Zuerst wurde das Chlorzink in Untersuchung genommen. Die Vff. hatten erwartet, dass bei der Zincke'schen Reaction vielleicht eine vorgängige Bildung von Chlorzink Statt haben möchte. In der That hat auch Zincke die Entstehung einer gewissen Menge von Metallchlorid bereits constatirt, allein er nimmt an, dass von einem gewissen Momente an die Reaction durch einfache moleculare Erschütterung weiter verläuft, ohne dass das Metall dabei eine Rolle spielt. In der That kann man das Metall beseitigen, wenn die Reaction einmal begonnen hat. Die Vff. nehmen an, dass die erste Phase in einer Reaction des organischen Chlorides auf das Metall, unter Bildung von Chlorzink und Condensationsproducten, besteht, welche immer in grösserer Menge dabei auftreten. Von diesem Momente an beginnt die Wirkung des Chlorzinkes und das Metall, welches schon einen Theil des organischen Chlorids verbraucht hat, fährt fort die Menge desselben zu vermindern, indem es in Berührung mit der Salzsäure Wasserstoff entwickelt. Die Vff. stützen ihre Ansicht auf die folgenden Versuche. In einem Apparate mit Rückflusskühler wurde ein Gemenge von Benzol und Benzylchlorid mit Zinkstaub erhitzt. Die Reaction vollendete sich, ohne dass sich Salzsäure entwickelte. Gleichwohl verlief sie in derselben Weise wie bei den Versuchen von Zincke, und es wurde auch fast die gleiche Menge von Diphenylmethan erhalten. Ueberdies aber wurde die Bildung von Toluol nachgewiesen, welches durch die Einwirkung des Wasserstoffes entstehen musste. Andererseits wurden in einem ganz gleichen Apparate dieselben Mengen Benzol und Benzylchlorid mit geschmolzenem gepulverten Chlorzink erhitzt, dessen Menge der des beim ersten Versuche angewendeten Zinks gleichkam. Unmittelbar darauf trat eine sehr beträchtliche Salzsäureentwicklung ein, welche mehrere Stunden lang andauerte. Dann wurde das Product destillirt. Es enthielt noch eine kleine Menge Benzylchlorid, während beim ersten Versuche nichts davon übrig geblieben war. Trotzdem war die Menge des entstandenen Diphenylmethans mehr als doppelt so gross wie bei der Anwendung von metallischem Zink. Dies ist leicht zu verstehen; denn jedem Molekül von Diphenylmethan, welches entstanden ist, entspricht 1 Mol. freigewordener Chlorwasserstoffsäure, und der aus dieser freiwerdende Wasserstoff verwandelt 1 Mol. des Benzylchlorids in Toluol. Hiernach ist es offenbar vortheilhafter, nicht Zink, sondern Chlorzink oder noch besser Chloraluminium anzuwenden, dessen Reaction eine viel energischere ist. — Diesen beiden Chloriden können noch das Eisenchlorid und Eisenchlorür hinzugefügt werden. Das erstere reagirt in der Kälte lebhaft auf ein Gemenge von Benzol und Benzylchlorid unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und giebt Diphenylmethan in etwas geringerer Menge als Chloraluminium. Hierbei wird ein Theil des Eisenchlorids reducirt. Das Eisenchlorür reagirt nur in der Wärme, und es ist ein langes Sieden nöthig, um die Reaction zu vervollständigen. — Das Chloraluminium, das Kobaltchlorür, das wasserfreie Kupferchlorid, das Quecksilberchlorid und das Antimontrichlorid haben unter den Temperaturbedingungen, bei welchen die Vff. arbeiteten, die genannte Reaction nicht gegeben. Mit Natriumaluminiumchlorid erhielt man eine Salzsäureentwickelung, doch weit weniger als mit Chloraluminium.

Die Vff. haben ferner durch weitere Versuche gezeigt, dass nicht blos die organischen Chloride bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffen und Metallchloriden in Reaction treten können; auch das Phosphortrichlorid, mit überschüssigem Benzol und Chloraluminium erhitzt, entwickelt Chlorwasserstoff und giebt nach der Behandlung mit Wasser und Abdestillation des Benzols einen festen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Körper, welcher eine organische Phosphorverbindung ist. Die Vff. sind mit dem genaueren Studium dieses Productes beschäftigt.

Was die Erklärung dieser Reaction betrifft, so nehmen die Vff. an, dass das Aluminiumchlorid auf den Kohlenwasserstoff, z. B. das Benzol, einwirkt, wobei 1 Mol. Chlorwasserstoff und eine organische Metallverbindung entsteht, welche die Reste der beiden Moleküle des Benzols und des Chloraluminiums enthält: $C_6H_5.Al_2Cl_5$. Auf diese Verbindung reagirt nun das organische Chlorid, indem es das Aluminiumchlorid regenerirt und einen Kohlenwasserstoff giebt, welcher das Hauptproduct der Reaction ist:

$$C_6H_{11}Cl + C_6H_5.Al_2Cl_5 = Al_2Cl_6 + C_6H_5,C_6H_{11}.$$

Die metallorganische Verbindung scheint sich immer nur in kleiner Menge zu bilden und

sehr unbeständig zu sein. Wenn man das Benzol mit dem Chloraluminium erhitzt, so bemerkt man nur eine sehr geringe Entwickelung von Chlorwasserstoff. Bei höherer Temperatur entstehen Condensationsproducte. Die Vff. glaubten einen indirecten Beweis für die Intervention des Chloraluminiums bei der Reaction gefunden zu haben, indem sie das letztere durch Bromaluminium ersetzten u. eine solche Menge von Benzylchlorid anwendeten, dass die darin enthaltene Menge Chlor geringer als das Aequivalent des im Bromaluminium enthaltenen Broms war. Unter diesen Umständen erhält man in der That eine Entwickelung von Bromwasserstoff. Allein es wurde andererseits festgestellt, dass, wenn man einen Strom völlig trocknen Chlorwasserstoffgases durch eine Lösung von Bromaluminium in Schwefelkohlenstoff leitet, der Chlorwasserstoff, welcher am Ende des Apparates entweicht, mit Bromwasserstoff gemischt ist. Nach einiger Zeit sieht man eine Ablagerung von Krystallen in der Schwefelkohlenstofflösung entstehen, und beim Abdampfen des letzteren bleibt ein Rückstand, aus welchem sich hexagonale Blätter sublimiren lassen, die ganz dem Chloraluminium gleichen und völlig verschieden von den rhombischen Tafeln des Bromaluminiums sind; dieser Rückstand enthielt äquivalente Mengen von Chlor und Brom. Jodaluminium wird auf dieselbe Weise zersetzt, wenn man es in Benzol löst und mit Chlorwasserstoff behandelt. Die Vff. verfügen daher noch über keinen directen Beweis zu Gunsten der oben aufgestellten Annahme über den Mechanismus der betreffenden Reaction, doch erscheint es schwierig, eine andere Erklärung zu finden. Ist dieselbe richtig, so verschwindet wiederum einer der Fälle der Contactwirkungen, welche ehemals in der Chemie so zahlreich waren, und findet seine Erklärung durch eine successive vorübergehende Reaction, an welcher der Körper, der als passiv erscheint, in geringen Mengen Antheil nimmt, indem er sich immer von Neuem regenerirt, so dass er am Ende der Reaction nahezu in derselben Menge vorhanden ist wie zu Anfang derselben. (C. r. **85.** 74.)

C. Böttinger, Beitrag zur Kenntniss der *Glyoxylsäure.* 2. Mitth. (vergl. S. 501.) 3. Einwirkung von *Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure.* Die Natur der hierbei entstehenden Substanzen konnte noch nicht genau festgestellt werden. Es wurde ein ölförmiger Körper von der Formel $C_2H_3S_2O$ und ausserdem eine in Aether und Wasser lösliche Substanz isolirt, welche letztere beim Neutralisiren mit Barytwasser einen weissen, flockigen, schwefelhaltigen Niederschlag giebt, dessen Zusammensetzung nicht constant ist. Ein anderes Bariumsalz ist in der vom Niederschlage getrennten wässerigen Lösung enthalten. Aus den Analysen beider lässt sich keine bestimmte Formel berechnen. Ferner tritt, wie schon früher (a. a. O.) erwähnt, bei der Entstehung dieser Körper viel Oxalsäure auf. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1243.)

E. v. Gerichten, Ueber einige *Cymolderivate*: Chlorcymole, Nitrocymole. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1249.)

E. Carstanjen, Zur Kenntniss der *Chinone.* 1. *Derivate des Chinons aus Thymol und aus Campher.* Um den Schmelzpunkt des Oxythymochinons, bezüglich dessen noch einige Unsicherheit vorhanden war, nochmals zu bestimmen, hat Vf. grössere Mengen Oxythymochinon bereitet und bei dieser Operation im Grossen Erscheinungen beobachtet, welche bei der Darstellung kleinerer Mengen nicht aufgefallen waren. Die Darstellung erfolgte in der früher angegebenen Weise: Dinitrothymol wurde durch Reduction in Diamidothymol verwandelt und dieses durch Eisenchlorid oxydirt. Bei der Destillation des Diamidothymols mit conc. Eisenchloridlösung unter Einleiten von Wasserdampf wurde ein Product erhalten, welches ein Gemenge von zwei verschieden gefärbten krystallinischen Körpern war. Der eine bildete die schon früher beschriebenen, hinreichend charakterisirten hochrothen Krystalle, während der andere aus sehr langen Nadeln von bräunlich gelber Farbe bestand. Eine Trennung beider gelang durch vorsichtige Sublimation aus einem geräumigen Porcellantiegel, in dessen mittlerer Höhe sich eine runde schliessende Scheibe von Filtrirpapier befindet, während eine zweite Scheibe die obere Oeffnung des Tiegels schliesst und durch den angedrückten Deckel festgehalten wird. Es sublimirte nun in den Raum zwischen der mittleren und oberen Papierscheibe bei nicht zu hoch gesteigerter Temperatur ein Conglomerat licht orangefarbener Nadeln, während die untere Fläche der mittleren Scheibe und der unter dieser befindliche Theil des Tiegels mit Nadeln von leuchtend rother Farbe incrustirt waren. Beide Körper unterscheiden sich durch den Schmelzpunkt. Bei den licht orangefarbenen Nadeln wurde derselbe meist zwischen 169 und 175°, doch bei einigen durch Aussuchen getrennten Krystallindividuen der hellsten Sorte auch zwischen 165 und 166° gefunden. Die dunkelrothen Krystalle schmelzen weit höher: zwischen 183—221°. Die Analyse ergab für beide die gleiche Zusammensetzung, und zwar die des ganz reinen Oxythymochinons. Auch verhalten sich beide allen Reagentien gegenüber vollkommen identisch. Die Verschiedenheit des äusseren Ansehens, der Schmelzpunkte und des Verhaltens bei der Sublimation aber nöthigt zu der Annahme, dass beide nicht identisch, sondern isomer sind. Da bei der Darstellung von einem unzweifelhaft einheitlichen Thymol ausgegangen war und allen Erfahrungen zufolge das daraus dargestellte Dinitroderivat ebenfalls als ein einheitliches Product zu betrachten ist, und da endlich dasselbe auch von dem daraus bereiteten Diamidothymol gilt, so erklärt Vf. die vorliegende Verschiedenheit dadurch, dass er den Begriff des Chinons etwas weiter auffasst, als dies bis jetzt geschehen ist. Seine Ansicht

hierüber geht dahin, dass die beiden für das Chinon charakteristischen untereinander verbundenen Sauerstoffatome sowohl in der Ortho- als auch in der Para-Stellung zueinander stehen können, wogegen für die Metastellung die Chinonbindung ausgeschlossen zu sein scheint (s. u.). Unter Anderem sucht er diese Ansicht durch die Beschreibung eines Versuchs zu begründen, den er vor längerer Zeit begonnen, aber nach einer Mittheilung von Ladenburg, der den gleichen Versuch auszuführen beabsichtigte, nicht ganz zu Ende geführt hat. Derselbe betrifft die Oxydation des Diamidothymoläthers (dargestellt durch Erhitzen von Dinitrothymolkalium mit Bromäthyl und Aethylalkohol und Reduction des entstandenen Dinitrothymoläthyläthers durch Zinn und Salzsäure) durch Eisenchlorid. Hierbei wurde ein fester gelbrother Körper und ein dunkelrothes Oel erhalten. Jener war unzweifelhaft Oxythymochinon der licht orangefarbenen Modification (Schmelzp. 164°). Der Diamidothymoläther, aus dem er entstanden war, war nicht analysirt worden und deshalb steht es auch nicht vollkommen fest, ob dieser durch Reduction des Dinitrothymoläthers erhaltene Körper wirklich der Aethyläther war oder ob nicht vielleicht bei der Reduction die Aethylgruppe ganz oder theilweise ausgetreten ist. Wenn die Diamidoverbindung wirklich noch das Oxäthyl enthielt, so musste der durch Oxydation daraus entstehende feste Körper offenbar unter Beseitigung der Aethylgruppe entstanden sein. Wenn sich ferner herausstellt, welche Vermuthung Vf. für nicht zu gewagt hält, dass das bei der Oxydation neben dem festen Körper entstandene dunkelrothe Oel Aethoxythymochinon ist, so wäre damit ein directer Beweis für die Ansicht bezüglich der Möglichkeit einer Chinonbindung der Sauerstoffe sowohl in der Para- als auch in der Orthostellung gefunden. Man hätte demnach bei derselben Oxydation erhalten:

1. aus Diamidothymochinon $\overset{1}{C}.CH_3.\overset{2}{H}.\overset{3}{C}C_3H_5.\overset{6}{N}H_2.\overset{4}{C}_3H_7.\overset{5}{N}H_2$

Oxythymochinon $\overset{1}{C}.CH_3.\overset{2}{H}.\overset{3}{O}—\overset{6}{O}.\overset{4}{C}_3H_7.\overset{5}{O}H$, und

2. aus dems. Diamidothymochinon $\overset{1}{C}.CH_3.\overset{2}{H}.\overset{3}{O}C_3H_5.\overset{4}{C}_3H_7.\overset{5}{N}H_2.\overset{6}{N}H_2$

Aethoxythymochinon $\overset{1}{C}.CH_3\ \overset{2}{H}.\overset{3}{O}C_3H_5.\overset{4}{C}_3H_7.\overset{5}{O}—\overset{6}{O}$.

Die folgenden Versuche sollen im Wesentlichen zeigen, dass eine Metastellung der beiden durch Chinonbindung zusammenhängenden Sauerstoffe unwahrscheinlich ist (wofür Vf. übrigens schon in dem besprochenen ersten Theile dieser Arbeit Argumente angeführt hat, auf die wir verweisen). Das Cymol (oder Paramethylpropylbenzol) muss theoretisch zwei isomere Phenole bilden:

das Thymol $\overset{1}{C}.CH_3.\overset{2}{H}.\overset{3}{O}H.\overset{4}{C}_3H_7.\overset{5}{H}.\overset{6}{H}$, und

das Cymophenol $\overset{1}{C}.CH_3.\overset{2}{O}H.\overset{3}{H}.\overset{4}{C}_3H_7.\overset{5}{H}.\overset{6}{H}$.

Letzters ist bereits von Pott und Müller (1869. 851) dargestellt doch nur sehr wenig untersucht worden. Vf. gewann es aus Campherthymol durch Ueberführung desselben in Sulphosäure und Verschmelzen des trocknen cymolsulphosauren Kalis mit Aetzkali. Es bildet nach der Rectification ein wasserhelles Oel, siedet bei 230°, wird bei —18° nur dickflüssig, löst sich klar in Natronlauge u. verbindet sich fast ebenso leicht mit conc. Schwefelsäure. Es hat einen angenehm aromatischen, aber nicht an Thymol erinnernden Geruch. Es wurde in die Sulphosäure und diese durch Oxydation mit Braunstein in das Chinon verwandelt. Alle Eigenschaften dieses letzteren sowie seine durch Analyse ermittelte Zusammensetzung charakterisiren es als dasselbe Thymochinon, welches durch analoge Behandlung aus Thymol erhalten wurde, und die Identität beider zeigt sich auch in den Derivaten. Hierdurch ist ein Beweis geliefert, dass die Chinone keine Metastellung haben können. Denn vorausgesetzt, dass die Hydroxylgruppe der Phenole überhaupt an der Chinonbildung Antheil nimmt, so würde bei Metastellung der Chinonsauerstoffe

das Chinon aus Thymol $\overset{1}{C}.CH_3.\overset{2}{H}.\overset{3}{O}—\overset{5}{O}.\overset{4}{C}_3H_7.\overset{6}{H}$, und

das aus Cymophenol $\overset{1}{C}.CH_3.\overset{2}{O}—\overset{6}{O}.\overset{3}{H}.\overset{4}{C}_3H_7.\overset{5}{H}$,

also beide von einander verschieden sein.

Zur Darstellung der dem Oxythymochinon entsprechenden Verbindung wurde die Cymophenolsulphosäure durch Salpetersäure in Dinitrocymophenol, dieses durch Zinn und Salzsäure in Diamidocymophenol und letzteres endlich durch Eisenchlorid in das Oxychinon umgewandelt. Auch hier erhielt man gelbrothe zwischen 167 und 178°, und dunkelrothe zwischen 188—201° schmelzende Krystalle, welche mit den aus Diamidothymol erhaltenen völlig identisch waren. (J. pr. Chem. [N. F.] 15. 398.)

H. Salkowsky, Ueber *Doppelsalze zweier organischen Säuren*: benzoë-paranitrobenzoësaures Strontium u. Calcium, benzoë-metanitrobenzoës. Calcium. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1257.)

H. Salkowski und **C. Rudolph**, Ueber die *Constitution der Dinitroanissäure und ihrer Abkömmlinge.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1254.)

E. Wroblevsky, Ueber ein *neues Xylidin.* Isoxylol, welches nach Fittig gereinigt war, wurde nitrirt, darauf reducirt u. das erhaltene Xylidin in die Acetylverbindung übergeführt. Hierbei bemerkt Vf., dass neuerdings Jacobson (S. 467) gezeigt hat, dass im Steinkohlenxylol ausser Para- noch Orthoxylol enthalten ist, was Vf. bestätigt. Nach 3tägigem Erhitzen des Xylidins mit Essigsäure geht dasselbe in die Acetylverbindung über. Der schwer in Reaction tretende Theil ist durchaus nicht gewöhnliches Xylidin. Vf. hat das erhaltene Product noch nicht untersucht, hat aber zu der Annahme Grund, dass es vom Orthoxylol derivirt, welches augenscheinlich von verdünnter Salpetersäure nicht oxydirt wird. Das vollkommen reine Acetxylidin (Schmelzp. 127°) wurde mit Salpetersäure nitrirt (1 Vol. käufliche $HN\Theta_3$ auf 4 Vol. rauchende Säure vom spec. Gew. 1,52). Die salpetorsaure Lösung, in Eiswasser gegosen, erstarrt. Das erhaltene Acetnitroxylidin krystallisirt aus Weingeist in schönen farblosen Nadeln (Schmelzp. 180°). Aller Wahrscheinlichkeit nach hat A. W. Hofmann dieselbe Verbindung unter Händen gehabt (1876. 758); er erhielt den Körper in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 172—173°. Das Acetnitroxylidin wird von Vitriolöl auf dem Wasserbade zersetzt, beim Verdünnen mit Wasser wird festes Nitroxylidin erhalten. Das Nitrooxylidin wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es krystallisirt aus Weingeist in schönen rothen Nadeln (Schmelzp. 76°). A. W. Hofmann giebt den Schmelzpunkt 69° an. Aus dem Nitroxylidin ist nach Griess Nitroxylol erhalten worden, welches, mit Wasserdampf übergetrieben, einen festen Körper vorstellt; aus Weingeist krystallisirt derselbe in grossen, flachen Nadeln. Schmelzp. 67°, Siedep. 255° (im Dampf); mit Zinn und Salzsäure reducirt liefert das feste Nitroxylol ein bei 20° flüssiges Xylidin, welches bei 220—221° (im Dampf) siedet und das spec. Gew. 0,9935 (0°) besitzt. Mit Säuren werden schön krystallisirte Salze erhalten. $\Theta_8H_9NH_2.NCl$ krystallisirt in langen, farblosen, glänzenden Nadeln. $\Theta_8H_9NH_2.HN\Theta_3$ krystallisirt in langen, weissen, perlmutterglänzenden Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 4,66 Thle. Salz. Das schwefelsaure Salz $(\Theta_8H_9NH_2)_2H_2S\Theta_4 + H_2\Theta$ krystallisirt in langen, weissen Nadeln. Die Acetylverbindung, $\Theta_8H_9NH(\Theta_2H_3\Theta)$, welche beim Erwärmen des Xylidins mit Essigsäure erhalten wird, krystallisirt aus Weingeist in grossen, flachen Nadeln. Schmelzp. 144,5°. Nach der Analogie mit dem entsprechend dargestellten Bromxylol zu urtheilen, besitzt das erhaltene Xylidin die Constitution 1 : 3 : 5. Uebrigens muss die nähere Aufklärung weiteren Untersuchungen vorbehalten werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1248.)

A. Ladenburg, Derivate des *Orthotoluidins*: Methenylorthoditolyldiamin, Aethenyldiorthotolyldiamin. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1260.)

Aug. Bernthsen, Ueber ein *isomeres Benzenyldiphenylamidin.* Durch mehrtägiges Erhitzen von Benzonitril mit salzs. Diphenylamin auf 180—200° wird eine braune Harzmasse erhalten, welche sich in warmem Wasser zum grossen Theile löst, während noch Benzonitril und Diphenylamin ungelöst bleiben. Aus derselben lässt sich durch geeignete Behandlung eine Base gewinnen, welche sich vom gewöhnlichen Benzenyldiphenylamidin auf das Bestimmteste unterscheidet. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol; ihre Lösung in verdünntem Alkohol reagirt basisch; Schmelzp. 111,5—112°; Krystallform dicke, glänzende Tafeln oder Prismen; das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Base ist isomer mit dem Benzenyldiphenylamidin, $\Theta_{16}H_{19}N_2$. Da Wallach und M. Hoffmann für dieses die Constitution I sicher gestellt haben, so wird die isomere Base, für welche Vf. den Namen *Benzenylisodiphenylamidin* vorschlägt, die Constitution II besitzen:

$$\text{I. } \Theta_6H_5-\Theta\begin{cases}N\Theta_6H_5\\NH\Theta_6H_5\end{cases}. \qquad \text{II. } \Theta_6H_5-\Theta\begin{cases}NH\\N(\Theta_6H_5)_2\end{cases}.$$

Die Bildungsweise derselben:

$$\Theta_6H_5-\Theta\equiv N + HN(\Theta_6H_5)_2 = \Theta_6H_5-\Theta\begin{cases}NH\\N(\Theta_6H_5)_2\end{cases}$$

steht damit in vollkommener Uebereinstimmung. — Wenn man die zur Darstellung dieser Base angewendeten Reagentien über 200° erhitzt, so erhält man eine völlig verschiedene Base von neutraler Reaction, deren Schmelzpunkt bei 182—183° liegt und deren Zusammensetzung $\Theta_{12}H_{13}N$ ist. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1235.)

Aug. Bernthsen, Zur Kenntniss der *Thiamide einbasischer organischer Säuren.* Vf. erhielt Thiamide durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Amidine. Da die Thiamide durch Behandlung mit den Chlorhydraten primärer Aminbasen leicht unter Schwefelwasserstoffaustritt in Amidine übergeführt werden können, so lag der Gedanke nahe, ob man nicht aus letzteren durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff umgekehrt zu ersteren gelangen könne. Diese Reaction konnte verschieden verlaufen; aus $R-\Theta\begin{cases}NR'\\NR''R'''\end{cases}$ liessen sich unter

Berücksichtigung der von O. Wallach und dem Vf. für das Zerfallen der Amidine mit Wasser besprochenen Gesichtspunkte als Producte entweder R—CS.NR''R''' und NH_2R', oder R—CS.NHR' und NHR''R''' erwarten. Für das α-Triphenylguanidin ist in der That schon seit 7 Jahren eine derartige Reaction bekannt, indem Merz und Weith aus demselben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 170° Carbothianilid (Diphenylsulphoharnstoff) und Anilin gewonnen haben. Die Versuche des Vf's. haben die völlige Richtigkeit dieser Voraussetzung ergeben. Aus Benzenylmonophenylamidin wurde *Benzothiamid*, C_6H_5—CS.NH_2, und *Benzothianilid*, C_6H_4—CS.NHC_6H_5, erhalten. Die Reaction verläuft also gleichzeitig nach zwei verschiedenen Richtungen. Aus Benzenyldiphenylamidin erhielt man nur Benzothianilid. Das in der vorigen Mittheilung besprochene Benzenylisodiphenylamidin giebt ebenfalls zu einer doppelten Reaction Anlass: Es entsteht Benzothiamid und *Benzodiphenylthiamid*, C_6H_5—CS.$N(C_6H_5)_2$. In entsprechender Weise entsteht aus Methenyldiphenylamidin *Formothianilid*, H—CS.NHC_6H_5, welches mit dem von A. W. Hofmann aus Schwefelwasserstoff und Isocyanphenyl gewonnenen Körper identisch ist. Vf. zweifelt nicht, dass auch andere Amidine in ähnlicher Weise reagiren; besonderes Interesse wird die Anwendung von Mercaptanen statt Schwefelwasserstoff erregen. — Die dargelegten Thatsachen finden durch eine andere, wahrscheinlich ebenfalls allgemeine Reaction eine hübsche Abrundung. Es ist schon längere Zeit bekannt, dass Diphenylguanidin mit Schwefelwasserstoff sich umsetzt zu Carbothianilid und Schwefelcyanwasserstoff, und dass auch bei trisubstituirten Guanidinen die Reaction analog (unter Bildung von disubstituirten Carbothiamiden und von Senfölen) verläuft. Analoges konnte bei den Amidinen einbasischer Säuren erwartet werden. Schwefelkohlenstoff wirkt schon bei 100—120° auf Benzenylmonophenylamidin glatt ein. Es entstehen als Reactionsproducte das rhodanwasserstoffs. Salz dieser Base und wiederum das von Lzo dargestellte Benzothianilid. Die völlige Analogie der Thiamide einbasischer Säuren mit den Carbothiamiden (Sulphoharnstoffen) findet durch diese Versuche eine neue Bestätigung. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1238.)

C. O. Cech, Ueber das *Dichloracetanilid.* Vf. hat dasselbe auf verschiedene Weise dargestellt, und zwar aus Dichloressigsäure und Anilin, und aus Dichloressigsäureäthyläther durch Einleiten von Ammoniakgas und Behandlung des so entstandenen Dichloracetamids mit Anilin. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1265.)

H. Herzfeld, Ueber *Abkömmlinge des Paroxybenzaldehyds.* Forts. von S. 246. Paroxybenzylalkohol, Hydroparoxybenzoin, Nitroparoxybenzaldehyd; Einw. von Ammoniak und Anilin auf Paraoxybenzaldehyd. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1267.)

Ad. Baeyer und **H. Caro,** Ueber die *Synthese des Indols aus Abkömmlingen des Anilins.* Schon früher haben die Vff. angekündigt, dass beim Durchleiten von Aethylanilindämpfen durch ein glühendes Rohr Indol entsteht. Weitere Versuche haben gezeigt, dass auch andere Abkömmlinge des Anilins Indol liefern. Die reichlichste Ausbeute giebt das Diäthylorthotoluidin. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1262.)

G. Ciamician, Ueber das *Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub.* Vf. hat zunächst Abietinsäure und Colophonium, dann auch Benzoëharz der Destillation über Zinkstaub unterworfen. Dabei erhielt er ausschliesslich aromatische Körper und zwar aus Abietinsäure und Colophonium übereinstimmend: Toluol, Aethylmethylbenzol, Naphtalin, Methylnaphtalin und Methylanthracen; aus dem Benzoëharze vornehmlich Toluol neben geringen Mengen von Xylol, Naphtalin u. Methylnaphtalin. (Wien. Anz. 1877. 174.)

G. Rehs, Ueber *Phenanthrol.* So nennt Vf. den phenolartigen Körper, dessen Graebe in der 1873. 596 citirten Abhandlung gedenkt u. welchen dieser durch Schmelzen von Phenanthrenmonosulphosäure mit Kali erhalten hat. Vf. hat diese Versuche wiederholt und das Phenanthrol in Form schön blau fluorescirender Blättchen vom Schmelzp. 112° krystallisirt erhalten. Die Formel ist die eines *Monoxyphenanthrens*, $C_{14}H_{10}O$. Das Phenanthrol ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol, schwer in Petroleumäther und etwas in Wasser. Es verändert sich beim Liegen an der Luft, indem es eine röthliche bis braune Farbe annimmt. Alkalien lösen es leicht unter Bildung schön krystallisirter Verbindungen, die von Wasser leicht aufgenommen werden. Mit Säureanhydriden erzeugt das Phenanthrol Aether, von denen der Benzoyl- und Acetylkörper gut krystallisiren. Der Acetyläther wurde durch Erhitzen von Phenanthrol mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 140—150° dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in sehr schönen glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 117—118° (uncorr.) schmelzen. Die Elementaranalyse gab Zahlen, welche sehr gut der Formel $C_{14}H_9O(C_2H_3O)$ entsprechen.

Aus den stark braun gefärbten Mutterlaugen des Phenanthrols schieden sich beim Stehen feine, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Nadeln aus, die, sehr häufig aus Benzol und zuletzt aus einem Gemische von Benzol und Petroleumäther krystallisirt, flache, glänzende Nadeln von röthlicher Farbe darstellten, deren Schmelzp. bei 123—124° (uncorr.) lag. Die Vermuthung, dass dieser Körper ein Isomeres des Phenanthrols sei, wurde durch die Analyse nicht bestätigt. Nach den erhaltenen Zahlen kann derselbe viel eher ein Phenanthren sein. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1252.)

G. Goldschmiedt, Ueber das *Idryl*. Vf. findet, dass dieser Körper, den seinerzeit Bödecker aus dem „Strupp" von Idria erhalten hatte, kein einheitliches Individuum sei, sondern aus einer Anzahl von Kohlenwasserstoffen bestehe, welche durch fractionirte Krystallisation ihrer Pikrinsäureverbindungen getrennt wurden. Neben geringen Mengen eines wahrscheinlich mit Chrysen identischen Körpers, erhielt er Anthracen, Phenanthren, Pyren und einen neuen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{10}$, dessen Chinon bei der Destillation mit Natronkalk Diphenyl lieferte und für den er jetzt den Namen Idryl vorschlägt. (Wien. Anz. 1877. 174.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Hager, *Zucker, ein normaler Bestandtheil des Harnes.* Schon vor einigen Jahren machte A. Selle dem Vf. die Mittheilung, dass Glykose in höchst kleinen Mengen als ein normaler Bestandtheil des Harnes angesehen werden müsse, und dass dieser Glykosegehalt selbst nach Genuss süsser Speisen und Getränke um ein Geringes zunehme. Selle, welcher den Harn eines 80jährigen Greises untersuchte, gründete diese Behauptung auf den Umstand, dass der durch Abdampfen concentrirte Harn auf alkalische Wismuthtartratlösung reducirend wirke. Bekanntlich sind Harnsäure und Kreatinin auf die kalische Kupferlösung nicht ohne desoxydirenden Einfluss, es wird also jeder Harn, mit diesem Reagens behandelt, eine Andeutung auf Glykosegehalt wahrnehmen lassen. Die Versuche, welche der Vf. in Folge jener Mittheilung vorgenommen, ergaben kein übereinstimmendes Resultat, es war aber dazu ein Harn von 12 bis 15 Jahre alten Kindern und einer ungefähr 35 Jahre alten weiblichen Person verwendet worden. Später hatte Vf. Gelegenheit, den Harn dreier Männer im Alter von 60—70 Jahren zu untersuchen. Dieser erwies sich normal bis auf einen Gehalt einer Spur Glykose. Damit kam er auf die Vermuthung, dass Glykose ein häufiger Bestandtheil des normalen Harnes alter Leute sein könne, in dem normalen Harne junger Leute und der Kinder aber stets fehle. Vor einiger Zeit hat F. W. Pavy nachgewiesen, dass Zucker im normalen Harne, ca. 0,05 Grm. im Lit., vorkomme und als normaler Bestandtheil des Harnes angesehen werden müsse (375). Pavy verfuhr bei seiner Untersuchung auf Glykose nach E. Brücke's Anweisung. Nach den vom Vf. gemachten Erfahrungen würde Glykose nicht als normaler Bestandtheil des Harnes im Allgemeinen, wohl aber des Harnes alter Leute anzunehmen sein. (Pharm. Centralh. **18.** 233.)

G. Bunge und **O. Schmiedeberg**, Ueber die *Bildung der Hippursäure im Organismus.* Die Vff. beschreiben zunächst die Methode zur Extraction der Hippursäure u. Benzoësäure aus Geweben und Flüssigkeiten; sodann theilen sie Versuche mit, welche angestellt wurden, um die Angabe von Kühne und Hallwachs, dass die Verbindung von Benzoësäure und Glykokoll in der Leber erfolge, zu prüfen. Es ergab sich, dass die Leber jedenfalls nicht der einzige Ort der Hippursäurebildung ist. Durch andere Versuche wurden Aufschlüsse über die Bildung der Hippursäure in der Niere erlangt. (Arch. f. exp. Pathol. **2.** 233; Med. C.-Bl. **15.** 487.)

J. Biel, Ueber die im Handel vorkommenden *Chlorderivate des Alkohols*: Chloroform, Elaylchlorür oder Aethylenchlorid, Aether anaestheticus Aranii, Aether anaestheticus Wiggers, Chloralhydrat, Aethylidenchlorid, Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Crotonchloralhydrat. Vf. beschreibt die Darstellung und Eigenschaften dieser Präparate sowie Mittel, welche zur Prüfung derselben auf Reinheit für pharmaceutische Zwecke gebräuchlich sind. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **16.** 321.)

S. Siebert, Ueber *Ferrum dialysatum, Ferrum catalyticum Wagner's und Ferrum peroxychloratum.* Schon seit der Zeit, als Vf. eine Vorschrift zur Darstellung des Ferrum oxydatum saccharatum veröffentlichte, hat er sich wiederholt mit der Darstellung des Ferrum dialysatum durch Lösen von frisch gefälltem Ferrihydrat in Ferrichloridlösung beschäftigt und ist nach vielfachen Versuchen zu einer Methode gelangt, die ein tadelloses Präparat liefert, welches alle diejenigen Reactionen giebt, welche Wagner seinem Ferrum catalyticum zuschreibt, dem durch Auflösen von Ferrihydrat in Ferrichloridlösung, dem Ferriperoxychlorid, aber abspricht, fussend auf einem Präparate, welches nach der Hager'schen Vorschrift dargestellt allerdings von seinem Präparate abweicht, aber woran der Modus faciendi in der Vorschrift selbst nicht die Schuld trägt. Des Vf's. Präparat lässt sich zum Sieden erhitzen, ohne dick zu werden und giebt an Aetherweingeist keine Spur Ferrichlorid ab, auch zeigt es mit Kaliumsulphocyanid die angegebenen Reactionen. Der Ferrichloridgehalt ist aber in dem Wagner'schen Präparat auf ein Minimum herabgedrückt, oder, was dasselbe sagt, das Präparat ist vollständig mit Ferrihydrat gesättigt, während die Hager'sche Vorschrift allerdings ein Präparat mit einem etwas grösseren Ferrichloridgehalte liefert. Es ist in der That nicht wohl einzusehen, welcher specifischer Unterschied zwischen einem durch Dialyse und einem durch Auflösen von Ferrihydrat in Ferrichloridlösung obwalten könne. Vf. bemerkt noch, dass es wesentlich darauf ankommt, das durch Aetzammon abgeschiedene Ferrihydrat vollständig, bis zum Ausbleiben jeglicher Reaction des Waschwassers, auszuwaschen, weil selbst ein minimaler Gehalt an fremden Salzen das Präparat zum Gelatiniren disponirt, auch

hält er Ferrisulphatlösung zur Fällung geeigneter als Ferrichlorid. Die specielle Vorschrift zu seinem Präparat wird er später veröffentlichen. (Pharm. Centralh. **18.** 210.)

8. Technische Chemie.

Chr. Mesler, Die *Kupferindustrie* der Vereinigten Staaten von Nordamerika. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **36.** 242.)

Habets, Welches sind die Mittel, den *Wetterexplosionen in den Steinkohlengruben* vorzubeugen, beziehungsweise dieselben unschädlich zu machen? Nach einem Berichte des Vf's. bearbeitet von Hasslacher. (Oesfr. Ztschr. **25.** 329. 335. 345.)

A. Ledebur, *Eisenhüttenmännische Untersuchungen*: Kohlenstoffausscheidung im Hohofen; Hartguss; Roheisen mit Kieselsäureüberzug; Widerstandsfähigkeit des Eisens gegen Säuren. (B.- und Hüttenm. Ztg. **36.** 277.)

Ant. Hauch, Vorschläge zu Verbesserungen beim *Kupferwerke* Balan. (B.-u. Hüttenm. Ztg. **36.** 225.)

V. Joclét, Das *Bleichen von Leinwand und leinenen Garnen.* (Must.-Ztg. **26.** 217.)

A. Mott, Die Fabrication der *Kunstbutter.* (Ind.-Bl. **14.** 233. 244. 250.)

Die Eiweisskörper der Pflanzensamen,

von

Dr. H. Ritthausen,

o. ö. Prof. d. Agriculturchemie an d. Univers. zu Königsberg.

(Schluss.)

Hoppe-Seyler sagt nun: „Die Aleuronkrystalle der Bertholletianüsse enthalten keine Phosphorsäure u. liefern wohl das reinste Material der Globulinsubstanz allein.“ Aber Hoppe-Seyler ist nicht gewohnt, zu analysiren und die Körper zu reinigen, sondern pflegt sie nach sehr zweifelhaften Reactionen, die Substanzen von ganz verschiedener Zusammensetzung und ganz unreinen Körpern zukommen können, zu beurtheilen. Daher allein muss es ihm passen, dass er Materien zusammenwirft und für identisch erklärt, die in der Zusammensetzung sehr weit von einander abweichen, wie Globulin aus thierischen Stoffen (a) und die Substanz der Paranüsse (b).

	a	b.
C	54,5	51,00
H	6,9	7,25
N	16,5	18,06
O	21,8	21,51
S	1,2	1,36

Zweifellos werden sich dieser Thatsache noch andere anreihen, wenn die Untersuchungen der Pflanzen-Proteïnkörper sich einmal mehren und häufiger und gründlicher, als von Hrn. Hoppe-Seyler, ausgeführt werden; die schöne u. ansprechende, schon von J. v. Liebig aufgestellte Lehre von der völligen Uebereinstimmung zwischen den Proteïnsubstanzen der Thier- und Pflanzenwelt wird immer mehr an Boden verlieren und sehr wesentliche Einschränkung erleiden, jeder Versuch, sie zu halten, muss unfehlbar scheitern.

Es ist jetzt nun noch erforderlich, auf die Methode des Hrn. Hoppe-Seyler zur Darstellung der Pflanzen-Eiweissstoffe, wenigstens der von ihm als Globulin bezeichneten, mittels Auflösen in 10 procent. NaCl-Lösung, etwas näher einzugehen, da Weyl es gewissermaassen als einen Mangel an meiner Art, sie zu gewinnen, rügt, dass ich die neueren Arbeiten über Eiweisskörper von Denis, Kühne und Hoppe-Seyler nicht berücksichtigte.

Hierbei habe ich zuerst darauf aufmerksam zu machen, wie Weyl und Hoppe-

Seyler es ganz unbeachtet gelassen haben, dass ich bei Besprechung der Proteïnstoffe namentlich der Leguminosensamen: Erbsen, Wicken, Saubohnen, Lupinen etc. stets auch der Stoffe gedacht habe (Ritthausen, Die Eiweisskörper etc., p. 148. 164. 171. 186. 192), welche in namhafter Menge in den Mutterlaugen der Legumin-, Conglutin- oder Gluten-Caseïnfällungen zurückbleiben, und deren Darstellung zum Zwecke der Analyse auf verschiedene Art: durch Erhitzen zum Kochen, durch Fällen mit Kupfersalzlösungen versucht worden ist. Die Unmöglichkeit jedoch, das reiche Material, was mir bei diesen Darstellungen zufloss, bei analytischen Arbeiten zu bewältigen u. auch die Schwierigkeit, die Stoffe in hinreichend reinem, zur Analyse tauglichem Zustande zu erhalten, hielten mich ab, mich eingehender mit dem Studium dieser Substanzen zu beschäftigen.

Offenbar wird die Löslichkeit derselben ganz oder theilweise durch die in den Samen enthaltenen Salze, namentlich Kaliumsalze, die in die wässerige Flüssigkeit übergehen, und durch das bei der Fällung entstehende essigsaure Kalium bedingt u. darf daher gefolgert werden, dass die bedingende Ursache dieselbe ist, wie bei der Behandlung der Samen mit Kochsalzlösung, und dass dieselben Stoffe gelöst sind, welche in die Kochsalzlösung übergehen würden.

Wenn ich nun, den bisherigen Anschauungen u. Ansichten folgend, dass beim Kochen dieser Mutterlaugen sich abscheidende Gerinnsel als Eiweiss bezeichnete, so habe ich doch auch an verschiedenen Stellen und für mehrere derartige Substanzen erklären müssen, dass weder ihre Eigenschaften, noch auch ihre Zusammensetzung mit Eiweiss übereinstimmen (Siehe p. 229—230 meiner Schrift), wie z. B. für die Substanz aus Erbsen und Saubohnen, Lupinen und Weizen; ob sie für Globulin gehalten werden dürfen, mag unerörtert bleiben, doch stimmt die Zusammensetzung mit der des Globulins meist nicht überein.

Die Analyse verschiedener, aus diesen Mutterlaugen gefällter Kupferniederschläge (ebend. p. 164. 171. 193) überzeugte mich, dass mittels Fällung durch Kupfersalzlösungen zwar beträchtliche Mengen Eiweisssubstanz abgeschieden werden, gleichzeitig aber mit verschiedenen anderen Stoffen, so dass die Zusammensetzung der Niederschläge kein zutreffendes Bild von den darin enthaltenen Eiweisskörpern zu geben vermag.

Anstatt die Eiweisskörper in reinem Wasser oder in Wasser unter Zusatz von wenig Kali zu lösen, empfiehlt Hoppe-Seyler die Rohstoffe: Mehl von Getreidesamen, Leguminosen-, und Oelsamen mit einer 10 procentigen Kochsalzlösung zu extrahiren, da nach seinen Erfahrungen sich gewisse sehr verbreitete Pflanzenproteïnstoffe darin lösen und durch Zusatz von Wasser oder Sättigung der Lösung mit Kochsalz daraus gefällt werden können.

Ueber die Menge der in solcher Kochsalzflüssigkeit löslichen Substanzen spricht sich Weyl a. a. O. mit den Worten, die ich hier nochmals wiederholen will, aus: „Globulinsubstanzen sind in den Kochsalzauszügen der zerstossenen Samen von Hafer . . . . . in grosser Menge vorhanden“ und Hoppe-Seyler scheint der Meinung zu sein, dass etwas Anderes, als seine Globulinsubstanzen in Knospen, jungen Trieben und Samen überhaupt nicht vorkomme, die ganze Masse der Proteïnsubstanz nur aus Globulinen bestehe.

Die Meinung von Hoppe-Seyler ist nun völlig aus der Luft gegriffen, und zeigt sie am besten, dass er sich nur ganz obenhin mit der Untersuchung der Proteïnsubstanzen der Pflanzen befasst hat; die Angabe von Weyl ist so allgemein und unbestimmt, dass man damit nichts anzufangen weiss. Wer sich jemals mit Arbeiten über diese Körper befasst hat, weiss, dass sie im frisch gefällten wasserhaltigen Zustande oft ein sehr grosses Volumen besitzen, sehr aufgequollen erscheinen und eine Masse bilden, die getrocknet nur ein geringes Gewicht besitzt; es muss folglich jede Schätzung ihrer Menge nach dem Volumen sehr trügerisch sein und kann keine Vor-

stellung von den wirklichen Quantitätsverhältnissen geben. Da nun jede Zahlenangabe fehlt, nicht eine einzige Gewichtsbestimmung mitgetheilt wird, so kann auf das, was WEYL sagt, gar kein Gewicht gelegt werden und seine Angaben sind so gut wie gar nicht zu brauchen. Wie viel also an in Kochsalzlösung löslichen Eiweisskörpern in irgend einem der Samen vorhanden ist, kann nicht angegeben werden, man müsste denn HOPPE-SEYLER's Annahme acceptiren, dass Alles, was an Proteïnsubstanzen darin vorkommt, Globulinsubstanzen sind.

Die Lösungen, welche bei Einwirkung der Kochsalzlösung auf Samen entstehen, scheinen von HOPPE-SEYLER und WEYL nicht näher untersucht zu sein, und dies ist um so wunderbarer, als sie doch wissen müssen, dass nicht wenige in Samen noch vorkommende Bestandtheile sich gleichzeitig mit lösen und in die Extractionsflüssigkeit mit übergehen. Von den Aschenbestandtheilen sind es die Chloride, hauptsächlich Chlorkalium, ferner Kaliumphosphat, geringe Mengen anderer Phosphate, Sulphate, wenn sie in den Samen enthalten sind, die gleichzeitig gelöst werden und gewiss nicht ohne Einfluss auf die Löslichkeit der Proteïnstoffe sind; von den organischen Bestandtheilen kommen die in Wasser löslichen Kohlenhydrate, die so häufig in grösserer Menge vorhandenen Pflanzensäuren, Pektinstoffe u. a. m. in Betracht, u. es würde nun erst darzuthun sein, dass bei Gegenwart solcher Materien die Fällung der Proteïnsubstanz durch Wasser ein reines Product, das frei von Beimengungen jeder Art ist, ergiebt.

Kaum irgend welche anderen Substanzen zeigen im Vergleiche zu den Eiweisskörpern eine so grosse Neigung, bei der Fällung aus Lösungen andere Stoffe mit niederzureissen oder im Momente der Ausscheidung bei Zusatz irgend eines Fällungsmittels sich mit ihnen zu verbinden und so als unbestimmte Verbindung abzusetzen; je unwahrscheinlicher es nun ist, dass auf dem von HOPPE-SEYLER eingeschlagenen Wege reine Producte zu erlangen sind, desto unerlässlicher erscheint es, die Niederschläge auf Beimengungen zu untersuchen und ihre Elementarzusammensetzung genau zu ermitteln. Wenn man eine Extractionsmethode, die für Muskelfleisch und Eidotter, Materien, die vorwiegend aus Proteïnsubstanzen bestehen, anwendbar sein mag, unmittelbar auf Pflanzensamen übertragen will, so darf doch bei so gänzlicher Verschiedenheit des Rohmateriales erwartet werden, dass man die Mühe einer gründlichen Untersuchung nicht scheue und den vollgültigen Beweis der Anwendbarkeit liefere; so lange dies nicht geschehen ist, entbehren alle Angaben HOPPE-SEYLER's jeder Glaubwürdigkeit, weil Niemand beurtheilen kann, was für Stoffe er unter Händen gehabt hat.

In der Kochsalzflüssigkeit lösen sich weder Legumin, noch Conglutin, ebenso wenig Gluten-Caseïn (in Bezug auf Gluten-Caseïn behalte ich mir den bestimmten Nachweis vor); alle Angaben von HOPPE-SEYLER und WEYL beziehen sich daher nur auf die Körper, welche bei dem von mir angewendeten Verfahren nach Fällung des Legumins etc. in der Fällungsflüssigkeit enthalten sind und deren Menge bei Erbsen, Saubohnen und anderen Samen gegen 3 bis 6 p. c. beträgt; Legumin, Conglutin hat Keiner von beiden erhalten können, sie haben diese Substanzen vielmehr bei ihrer Extractionsmethode im Ungelösten zurück gelassen. Die Meinung WEYL's: „es scheint hiernach am besten, den Namen „Legumin" zur Bezeichnung gewisser pflanzlicher Globulinsubstanzen ganz aufzugeben", ist daher zur Unzeit ausgesprochen und muss als vollständig ungerechtfertigt zurückgewiesen werden. An die Stelle von Namen für Substanzen, für welche wir einen concreten Ausdruck in der procentischen Zusammensetzung besitzen, sollen andere Namen treten, welche Substanzen von unbestimmter zweifelhafter Zusammensetzung bezeichnen und von denen wir keine andere Vorstellung erhalten, als dass sie in Kochsalzflüssigkeit sich lösen und aus dieser Lösung durch Wasser oder Steinsalz gefällt werden; so lange die elementare Zusammensetzung von Vitellin und Myosin nicht festgestellt und nicht erwiesen

ist, dass zwischen ihnen eine bestimmte und constante Verschiedenheit in der Zusammensetzung besteht und dass sie sich in ihrer Zusammensetzung auch von anderen Proteïnkörpern unterscheiden, so lange muss man auch daran zweifeln, dass sie wirklich selbstständige eigenthümliche Körper sind.

Die Uebertragung solcher Bezeichnungen für mindestens nicht genügend charakterisirte Körper auf Pflanzenproteïnstoffe würde zur Erhellung des auf dem Gebiete der Lehre von den Eiweisskörpern herrschenden Dunkels nichts beitragen, sondern die mannigfachen Unklarheiten nur vermehren, statt sie zu vermindern.

Nicht unbemerkt darf es bleiben, dass sich der Anwendbarkeit des Extractionsverfahrens von Hoppe-Seyler einige nicht geringe Schwierigkeiten entgegenstellen, sobald es sich insbesondere darum handelt, grössere Mengen an Substanz zu gewinnen. Das hohe spec. Gewicht des Lösungsmittels (1,075 bei 10° C.) erschwert die Darstellung klarer stärkefreier Flüssigkeiten in hohem Grade; durch einfaches Absitzenlassen erhält man sie nicht genügend klar, so dass man sie brauchen könnte, und Filtriren liefert nur geringe Mengen brauchbarer Lösung. Um weiter aus den Chlornatriumauszügen zur Analyse geeignete Substanz darzustellen, lässt sich ein Verfahren mit befriedigendem Erfolge nicht ausfindig machen.

Ich muss demnach die Methode zur Darstellung möglichst reiner, zur Untersuchung tauglicher Proteïnsubstanzen für ungeeignet halten und hatte keine Veranlassung, die neueren Erfahrungen von Kühne, Hoppe-Seyler, Denis u. A. bei dem Studium der Zusammensetzung der Eiweisskörper der Pflanzen zu benutzen. Auch sind die Erfolge, die Hoppe-Seyler damit erzielt haben will, so überaus zweifelhafter Natur, dass wohl kaum Jemand von der Vortrefflichkeit der Methode und der Bedeutung der gewonnenen Resultate, die Hoppe-Seyler ihnen beilegt, überzeugt sein kann. Trotz der wenig günstigen Erfahrungen, die ich bei Versuchen nach dieser Methode gemacht habe, werde ich es mir doch angelegen sein lassen, sie weiterhin auf das Sorgsamste zu prüfen.

Das von mir angewendete, sehr wesentlich modificirte ältere Verfahren mag man es als das Liebig'sche oder als das von mir herrührende bezeichnen, was mir vollkommen gleichgültig ist, bietet dem gegenüber den grossen Vortheil, dass man die in den Pflanzensamen vorkommenden Eiweisskörper unverändert in ihrer Zusammensetzung rein und in verhältnissmässig grosser oft sehr bedeutender Menge damit darstellen kann.

Die Bedeutung der nach dieser Methode gewonnenen Resultate hinweg zu leugnen wird Hr. Hoppe-Seyler sich vergeblich bemühen, so lange man annehmen darf, dass die zum Aufbaue der Eiweisskörper dienenden Moleküle in ganz verschiedenen quantitativen Verhältnissen zusammentreten können, ohne dass die allgemeinen Charaktere dieser Verbindungen sehr wesentlich geändert werden, während die procentische Zusammensetzung in Folge dessen mehr oder weniger verschieden sein muss. Erst dann, wenn man sich gewöhnt, bei Untersuchungen über Eiweissstoffe stets auch den Verbrennungsofen und die Wage zu gebrauchen, kann es gelingen, sie in ihren allgemeinsten Umrissen kennen zu lernen und über ihre substantielle Identität oder Verschiedenheit ins Klare zu kommen. Ohne diese analytischen Untersuchungen dürfte es schwierig sein begreiflich zu machen, dass die Substanz des Vogeleies identisch sei mit der des Pflanzensamens und dass zur Bildung der Eiweisssubstanzen im Ei genau dieselben Körper erforderlich seien, die sie selbst darstellen. Gern gestehe ich aber zu, dass solche Annahmen sehr ansprechend und sehr bequem sind und vieles Kopfzerbrechen ersparen. (Vom Verf. als Separat-Abdruck aus Pflüger's Archiv für Physiol. mitgetheilt.)

Ueber die Wärmetönung bei der chemischen Verbindung gasförmiger Körper: Säureanhydride und Wasser,

von

BERTHELOT.

Die Chemiker haben immer den gasförmigen Zustand als denjenigen betrachtet, durch dessen Studium man am ersten zur Auffindung der allgemeinen Wahrheiten der Chemie gelangt, und zwar wegen der Gleichheit der physikalischen Gesetze für alle gasförmigen Körper. Vf. hat vorgeschlagen, die bei chemischen Reactionen auftretenden Wärmetönungen auf diesen fundamentalen Zustand zu beziehen, und zwar besonders für die Verbindungen, welche nach gleichem Volumen ohne Condensation erfolgen, ein Umstand, welcher die durch äussere Arbeit veranlasste Complication ausschliesst. In der vorliegenden Arbeit berichtet er über drei Verbindungen dieser Art, welche durch die Vereinigung von Wasser mit einem Anhydrid entstehen, nämlich aus Wasser und Salpetersäureanhydrid:

$$NO_5 \text{ (2 Vol.)} + HO \text{ (2 Vol.)} = NO_6H \text{ (4 Vol.)};$$

ferner aus Wasser und Essigsäureanhydrid:

$$C_4H_3O_3 \text{ (2 Vol.)} + HO \text{ (2 Vol.)} = C_4H_4O_4 \text{ (4 Vol.)};$$

und endlich aus Wasser und Chloralanhydrid:

$$C_4HCl_3O_2 \text{ (4 Vol.)} + H_2O_2 \text{ (4 Vol.)} = C_4HCl_3O_2,H_2O_2 \text{ (8 Vol.)}$$

I. *Synthese der Salpetersäure.*

Die Wärmetönung bei dieser Synthese wurde für den flüssigen Zustand schon durch die früheren Untersuchungen des Vfs. bestimmt (Ann. Chim. Phys. [5] 6. 171.)

$$NO_5 \text{ (flüssig)} + HO \text{ (flüssig)} = NO_6H \text{ flüssig entwickelt } +5{,}30.$$

Es wurde nun die Verdampfungswärme des Salpetersäurehydrates auf gewöhnlichem Wege bestimmt und für NO_6H = 63 Grm.: +7,18 gefunden.

Die Resultate wurden noch durch eine andere Methode, welche darin besteht, die Säuredämpfe direct in das Wasser des Calorimeters zu leiten, controlirt. Da man die durch Einwirkung von Säure auf Wasser bei derselben Temperatur und unter denselben Bedingungen entwickelte Wärme nach den früheren Versuchen des Vfs. (a. a. O. 4. 446) und die spec. Wärme der Salpetersäure kennt, so berechnet sich daraus die Verdampfungswärme der Salpetersäure = +7,33. Vf. nimmt das Mittel aus beiden Zahlen 7,18 und 7,33 = +7,25 für NO_6H = 63 Grm. an.

Für die Verdampfung von NO_5 = 54 Grm. wurde schon früher +2,42 gefunden.

Für die Verdampfung des Wassers bei 100° hat man nach REGNAULT für HO = 9 Grm.: +4,82.

Die Summe der Verdampfungswärmen der beiden Composanten ist daher +7,24, die der Verbindung +7,25.

Hieraus folgt, dass durch die Verbindung von dampfförmigem Wasser und Salpetersäureanhydrid unter Entstehung von Salpetersäure:

$$NO_5 \text{ Gas} + HO \text{ Gas} = NO_6H \text{ Gas} \quad . \quad . \quad . \quad +5{,}3$$

entwickelt werden, d. h. eine Menge, welche derjenigen für den flüssigen Zustand gleichkommt. Hierbei bemerkt Verf., dass der Siedepunkt des Salpetersäurehydrates (+86°) nicht weit von dem mittleren Siedepunkte seiner Componenten $\left(\frac{100 + 50}{2} = 75\right)$ entfernt ist. Ferner siedet $C_4H_3O_3$ bei +137°, HO bei 100°; die halbe Summe 118,5 entspricht nahezu dem Siedepunkte des Essigsäure-

hydrates $C_4H_4O_4$; eine Beziehung, auf welche Verf. schon früher (a. a. O. [3] 48. 332) aufmerksam gemacht hat.

Die genaue Kenntniss der Verdampfungswärme der Salpetersäure gestattet einige interessante Vergleichungen zwischen dieser Säure und den Wasserstoffsäuren:

$$H + Br\ Gas = BrH\ Gas\ entwickelt\ .\ .\ .\ +13{,}5$$
$$H + (N + O_6) = NO_6\ H\ Gas\ .\ .\ .\ .\ .\ +12{,}4$$

Die Bildung des festen salpetersauren Ammoniaks aus seinen gasförmigen Bestandtheilen:

$$NO_6H\ Gas + NH_3\ Gas = NO_6H, NH_3\ fest\ entwickelt\ +41{,}9;$$

diese Menge ist nahezu gleich der bei der Bildung von Chlorammonium entwickelten:

$$HCl\ Gas + NH_3\ Gas = HCl, NH_3\ fest\ .\ .\ .\ +42{,}5.$$

Diese Analogie stimmt ganz mit der innigen Beziehung überein, welche vom thermischen Gesichtspunkte aus zwischen den gelösten Nitraten und Chloriden besteht; in der That entstehen beide Reihen von Salzen aus gelöster Säure und Base unter Entwickelung der gleichen Wärmemenge; sie verhalten sich dem Wasser gegenüber wie parallele Reihen, die fast mit der gleichen Stabilität begabt sind.

Vf. hat diese Beziehungen auch für den festen Zustand zu verfolgen versucht, welcher gleichfalls für das Studium der Reactionen sehr werthvolle Vergleichungen gestattet, wegen der Relationen, welche zwischen den spec. Wärmen der aus den gleichen Composanten gebildeten festen Körper bestehen. Zu diesem Zwecke wurde die Schmelzungswärme des Salpetersäurehydrates bestimmt. Der Schmelzpunkt wurde gleich —47° und die Schmelzungswärme, bezogen auf NO_6H = 63 Grm., gleich —0,60 Cal. gefunden, allerdings in einem wenig befriedigenden Versuche. Wenn man von dieser Zahl ausgeht und einige Compensationen annimmt, welche von der Differenz zwischen den Schmelztemperaturen der wasserfreien Salpetersäure +29,5° und des Wassers herrühren, so findet man, dass die Wärmetönung bei der Verbindung der flüssigen Composanten, nämlich +5,3, ungefähr um 4,2 Einheiten vermindert werden muss; dies würde also für die Vereinigung von

$$NO_5\ fest + HO\ fest = NO_6\ H\ fest\ .\ .\ .\ .\ .\ +1{,}1$$

betragen, ein Werth, welchen Vf. übrigens nur mit aller Reserve geben will. Er macht darauf aufmerksam, wie nahe dieser Werth der durch Verbindung von Jodsäure mit Wasser entwickelten Wärme kommt:

$$JO_5\ fest + HO\ fest = JO_6\ krystallisirt\ .\ .\ .\ .\ +1{,}5$$

Es berechnet sich hieraus ferner die Wärmetönung bei der Bildung der Nitrate nach der Gleichung

$$NO_6\ H\ fest + MO, HO\ fest = NO_6M\ fest + H_2O_2\ fest,$$

also für:

NO_6K : + 41,2	NO_6Ba : + 29,6
NO_6Na : + 36,4	NO_6Pb : + 19,7
NO_6Sr : + 31,2	NO_6Ag : + 18,9,

Zahlen, welche nahezu dieselben wie die für die Sulphate gefundenen, aber grösser als die Bildungswärmen der organischen Salze sind.

II. *Synthese der Essigsäure.*

Vf. fand:

(1) $C_4H_4O_4$ = 60 Grm. : Verdampfungswärme +7,28 und +7,24 Cal.

(2) Mittlere spec. Wärme zwischen 96 u. 26°, bezogen auf 1 Grm. : 0,522, bezogen auf 60 Grm. : 31,3 Cal.

(3) $C_4H_4O_4 + 53\,H_2O_2$ bei 26° . . . . . 0,22 Cal.

(4) $C_4H_3O_3$ flüssig, gelöst in KO (1 Aeq. = 4 Lit.) bei 24°
+20,78; +20,73; +20,62 : Mittel + 20,71.

(5) $C_4H_3O_3$ Dampf bei 137°, condensirt in derselben Kalilösung,
bei 22° : +26,67 und +26,60 : Mittel + 26,63

(7) $C_4H_3O_3$, mittlere spec. Wärme zwischen 122 und 23°,
bezogen auf 1 Grm. : 0,434, bezogen auf 51 Grm. : +22,2.

Man bemerkt, dass die spec. Wärme von 1 Aeq. Essigsäurehydrat : +31,3 nahezu gleich der Summe derjenigen des Anhydrids und des Wassers zwischen denselben Grenztemperaturen ist.

Die Verdampfungswärme von $C_4H_3O_3$ = 51 Grm. bei 137° kann aus den vorhergehenden Zahlen berechnet werden. Sie ist gleich 26,63—(20,71 + 2,55 = 3,37, was für 4 Vol. 6,74 beträgt.

Vf. hat übrigens gefunden:

$$C_4H_3O_3 \text{ flüssig} + HO \text{ flüssig} = C_4H_4O_4 \text{ flüssig} \quad . \quad . \quad +6,95,$$

ein Werth, welcher nahezu bei jeder Temperatur der gleiche ist in Folge der Relation der specifischen Wärmen. Im gasförmigen Zustande nimmt dieser Werth um ein geringes zu, nämlich um 3,37 + 4,82 — 7,26 = 0,93, was für

$$C_4H_3O_3 \text{ Gas} + HO \text{ Gas} = C_4H_4O_4 \text{ Gas} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +7,88$$

giebt.

Die bei der Synthese der Essigsäure entwickelte Wärmemenge übersteigt ungefähr um die Hälfte (+2,6) die bei der Synthese der Salpetersäure entwickelte. Die Essigsäure ist bekanntlich auch schwerer zu entwässern als die Salpetersäure.

Zum Schlusse bemerkt Verf., dass diese Reactionen für diejenigen Chemiker, welche das Wasser HO u. die Säureanhydride NO_5 u. $C_4H_3O_3$ = 2 Vol. schreiben, sehr klar und einfach sind, während sie sich in der atomistischen Schreibweise unnütz compliciren. (C. r. **84.** 1467.)

Kleine Mittheilungen.

Nachweis von Benzol im Steinkohlenleuchtgase, von R. Böttger. Zu dem Ende braucht man das Gas nur etwa 10 Minuten lang durch einige Cubikcentimeter rothe rauchende Salpetersäure zu leiten und dann Wasser im Ueberschusse zuzufügen, wobei das so charakteristisch (nach Bittermandelöl) riechende Nitrobenzol, ohne dasselbe erst in Anilin überzuführen, schon durch den blossen Geruch erkannt werden kann. Hierbei fügt Vf. noch hinzu, dass durch längeres Einleiten von Steinkohlenleuchtgas in möglichst neutrale Lösungen von Gold- und Palladiumsalzen, deren metallische Grundlagen in höchst fein zertheiltem Zustande ausgeschieden werden können. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankfurt a. M.; Pharm. Centralh. **18.** 217.)

Analysen einiger Futtermittel; von H. Ritthausen. 1. *Fett-Grieben*: 8,42 Wasser, 4,96 Asche, 25,36 Fett, 61,26 stickstoffhaltige Substanz. 2. *Hirse*: 11,74 Wasser, 3,61 Asche, 4,15 Fett, 10,54 Proteïnsubstanz, 69,96 Faser, Stärke und andere Kohlenhydrate. 3. *Wachholderbeeren*: 10,77 Wasser, 3,37 Asche, 14,36 Traubenzucker, 11,70 andere in Wasser lösliche Substanzen, 12,24 Fett und Harz nebst äther. Oel, 5,41 Proteïnsubstanz, 31,60 Rohfaser, 10,55 nur in Schwefelsäure und in Kalilauge lösliche Substanzen (N-frei). (Landw. Ver.-St. **20.** 409.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 38. **Chemisches Central-Blatt.** 19. September 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Henrich, Ueber die *Temperaturen im Bohrloche zu Sperenberg* und die daraus gezogenen Schlüsse. (Ztschr. f. B.-, Hütten- und Salinenw. **25.** 58.)

R. Clausius, Ueber einen allgemeinen Satz in Bezug auf *elektrische Influenz.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 493.)

P. Silow, Experimentelle Untersuchung über *schwach magnetische Körper.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 481.)

E. Ketteler, Notiz, betreffend die *Dispersionscurve der Mittel mit mehr als einem Absorptionsstreifen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 340.)

J. Fröhlich, Die *Polarisation des gebeugten Lichtes.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 321.)

F. Glan, Ueber ein *neues Photometer.* (Ann. Phys. [N. F.] **1.** 351.)

2. Allgemeine Chemie.

V. Meyer, Ueber die *Wood'sche Legirung als Sperrflüssigkeit für Dampfdichtebestimmungen.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1275.)

T. E. Thorpe, Ueber die *Theorie der Bunsen'schen Lampe.* (Journ. Chem. Soc. **31.** 1877. 627.)

A. Winkelmann, Ueber *Dampfspannungen homologer Reihen* und das Kopp'sche Gesetz *constanter Siedepunktsdifferenzen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 430.)

A. Schuller und **V. Wartha**, *Calorimetrische Untersuchungen.* 1. Die Wahl und Bestimmung der Einheit. 2. Verbrennungswärme des Wasserstoffes (gef. = 34126 Grammcalorien für 1 Grm. H bei 0° und 760 Mmtr.) 3. Berechnung des Wärmeäquivalentes der Affinität zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei der Verbindung zu Wasser: 28810,7 Cal. ist die Wärmemenge, welche äquivalent ist mit der Energiedifferenz des Knallgases. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1298.)

3. Anorganische Chemie.

W. Zorn, Ueber *Nitrosylsilber.* Vf. hat die Versuche von Divers (1871. 460) wiederholt und ein Silbersalz erhalten, welches dem dort angegebenen gleicht. Ferner erhielt er einen Körper von genau denselben Eigenschaften durch Reduction des salpetrigs. Kaliums mit Natriumamalgam. Die Analyse ergab die Formel $N\Theta Ag$. Der Körper dürfte am passendsten Nitrosylsilber, untersalpetrigs. Silber oder Silberhyponitrit genannt werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1306.)

Ph. de Clermont und **H. Guiot**, Ueber die *Dissociation der Ammoniaksalze bei Gegenwart von Schwefelmetallen.* Das Chlorammonium löst bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Menge Schwefelmangan auf. Es findet hierbei keine Zersetzung Statt und die Flüssigkeit enthält nicht die geringste Spur von Schwefelammonium. Bei Siedetemperatur

ist der Vorgang ein anderer, und um die Natur desselben genau zu erforschen, haben die Vff. folgende Versuche angestellt. Zuerst wurde Chlorammonium mit überschüssigem Schwefelmangan 1 Stunde lang gekocht; es entwickelte sich Schwefelammonium und die Flüssigkeit enthielt nach dem Filtriren Chlor, Mangan und Ammoniak; der Schwefel aber war vollständig verschwunden. Der Schwefelwasserstoff, welcher durch die Zersetzung des Schwefelmangans entsteht, hatte sich mit dem Ammoniak des Chlorammoniums zu Schwefelammonium verbunden, und ein Amidsalz oder ein Ammoniumdoppelsalz des Mangans war entstanden oder auch es müsste ein Gemenge eines Mangan- und eines Ammoniumsalzes vorhanden sein. Beim Abdampfen der Flüssigkeit erhielt man Krystalle, welche an Chlorammonium erinnerten. Sie wurden bei 100° und dann bei 120° getrocknet, um das Krystallwasser auszutreiben. Die Analyse führte zu der Formel $MnCl_2(NH_4Cl)_{16},H_2O$. Als man die Einwirkung des Chlorammoniums auf das Schwefelmangan bis zu Ende führte, wurde die Bildung eines Doppelsalzes nicht mehr beobachtet. Wurden die Versuche in einem geschlossenen Rohre bei 200° ausgeführt, so erhielt man nie mehr als 3 p. c. an Stelle von 5 p. c. Mangandoppelsalz. Es wurden deshalb in einem Ballon, der mit einem Kühlapparate verbunden war, 5 Grm. Chlorammonium und 400 C.-C. Wasser mit überschüssigem Schwefelmangan erhitzt. Nach 32 Stunden wurde der Versuch, nachdem successive 4300 C.-C. Wasser hinzugesetzt waren, unterbrochen. Während der ganzen Zeit entwickelte sich Schwefelammonium, doch in immer abnehmender Menge. Die von dem überschüssigen Schwefelmangan abgegossene Flüssigkeit enthielt nur noch Manganchlorür und nicht die geringste Spur Schwefelwasserstoff oder Ammoniak. Alles Ammoniak des Chlorammoniums hatte sich mit dem Schwefelwasserstoffe, der durch Zersetzung des Schwefelmangans entstanden war, verbunden. In der condensirten Flüssigkeit fand sich weder Chlorwasserstoff noch Schwefelsäure. Dieses Resultat lässt sich leicht erklären, obwohl es mit der gewöhnlichen Annahme, nach welcher das Schwefelmangan sich einfach in dem Chlorammonium lösen soll, im Widerspruche steht. Folgendes ist der Vorgang. Das Chlorammonium dissociirt sich in wässeriger Lösung bei Siedehitze, wie aus den Versuchen von Deville u. Fittig bekannt ist. Das Ammoniak entweicht und die Flüssigkeit wird durch Salzsäure sauer. In dem vorliegenden Falle wirkt die frei gewordene Salzsäure zersetzend auf das Schwefelmangan ein, bildet Manganchlorür und der frei werdende Schwefelwasserstoff destillirt mit dem Ammoniak ab; in Folge dessen erhält man Schwefelammonium. Da nun aber die Dissociationsproducte des Chlorammoniums fortwährend beseitigt werden, indem die Chlorwasserstoffsäure sich mit dem Mangan verbindet und das Ammoniak entweicht, so werden neue Mengen dissociirt, und so erklärt es sich, dass nach länger fortgesetztem Kochen das ganze Chlorammonium verschwindet. Diese Auffassung erklärt auch das verschiedene Verhalten in der geschlossenen Röhre. Auch hier tritt die Dissociation ein, aber die Producte derselben werden nicht beseitigt, das entstandene Schwefelammonium wirkt wieder rückwärts auf das gebildete Manganchlorür, regenerirt Schwefelmangan, und so stellt sich schliesslich ein Endzustand her.

Die Vff. haben noch andere Schwefelmetalle der gleichen Einwirkung unterworfen. Bei Schwefelsilber war der Erfolg ein anderer. Es wurde nur eine geringe Menge Chlorammonium dissociirt, die noch unter der zurückblieb, welche durch Erhitzen des Salzes für sich zersetzt wird. Dem entsprechend war nur eine geringe Spur von Chlorsilber entstanden u. sehr wenig Ammoniak entwichen. Ferner wurden an Stelle des Chlorammoniums andere Ammoniumsalze, namentlich Ammoniumsulphat und organische Salze in ihrem Verhalten zu Schwefelmangan geprüft, wobei dieselben Beobachtungen gemacht wurden wie beim Chlorammonium.

Diese Resultate führen zu einer Erklärung der Schwierigkeiten, denen man bei Bestimmung des Mangans durch Schwefelammonium bei Gegenwart von Ammoniaksalzen begegnet. In der That wird das gelöste Ammoniaksalz bei gewöhnlicher Temperatur das Schwefelmangan auflösen, ohne es zu zersetzen; beim Erwärmen zersetzt die durch Dissociation des Ammoniaksalzes frei gewordene Säure eine entsprechende Menge Schwefelmangan und bildet damit ein Mangansalz, welches erst wieder durch Zusatz einer neuen Menge von Schwefelammonium abgeschieden werden kann. (C. r. **85**. 37.)

W. Skey, Ueber die *Löslichkeit der Alkalien in Aether*. Vf. schüttelte wässerige Lösungen von kaustischem Kali und kohlens. Natron mit gewöhnlichem käuflichen Aether, goss letzteren ab und verdampfte ihn. Es hinterblieb ein alkalisch reagirender Rückstand, der durch Glühen nicht verjagt wurde, sondern in Wasser aufgelöst wieder die alkalische Reaction zeigte, also aus einem fixen Alkali bestand. Auch wasserfreier Aether mit trocknem Alkali geschüttelt nimmt alkalische Reaction an. (Chem. N. **36**. 48.)

E. H. v. Baumhauer, Ueber den *Diamanten*. Der Diamant findet sich bei Weitem nicht ausschliesslich im Zustande mehr oder weniger vollkommen farbloser oder schwach gefärbter Krystalle, sondern er kommt auch in schwarzen oder grauen unregelmässig geformten Bruchstücken vor, die im Aussehen nichts mit dem krystallisirten Diamante gemein haben und unter dem Namen *Carbonado* oder *Carbon* in den Handel gebracht werden. Gewöhnlich sind dies abgerundete, zuweilen eckige Massen, die äusserlich oft schwarz glän-

zend sind, im Bruch ein mattes Ansehen haben und unter der Lupe eine grosse Anzahl Poren von ungleichen Dimensionen erkennen lassen. Wie sehr sich diese Substanz auch vom Diamant äusserlich unterscheidet, so kann sie doch nicht als eine wesentlich von ihm verschiedene Masse angesehen werden. Uebrigens hat Vf. durch Vergleichung einer grossen Zahl von Carbonen und Diamanten die Ueberzeugung gewonnen, dass zwischen beiden eine scharfe Grenze nicht zu ziehen ist. Der Carbon findet sich in Brasilien und besonders bei Bahia immer als Begleiter des Diamanten, ist jedoch am Cap der guten Hoffnung noch nicht gefunden worden. Ausser diesen beiden Modificationen giebt es noch eine dritte, welche den Steinhändlern unter dem Namen *Bord* bekannt ist und in der Regel aus durchscheinenden, aber nicht durchsichtigen farblosen oder graulichen Sphäroiden besteht. Der Bord ist härter als der gut krystallisirte Diamant, und der Carbon noch härter als er. Deshalb werden beide von den Steinhändlern geschätzt und ausschliesslich zum Schleifen des Diamants benutzt. Vf. hat eine Reihe von Dichtigkeitsbestimmungen ausgeführt, aus denen sich für die reinsten Diamanten im Mittel 3,51835 ergab, bezogen auf Wasser von 4°; er glaubt, dass der von Schrötter erhaltene Mittelwerth 3,51432 etwas zu klein ist. Die Dichte des Bordes oder des kugelförmigen Diamanten geht nicht viel über 3,50 hinaus und die des Carbons ist im Mittel etwa 3,24. — Durch Versuche wurde wiederum bestätigt, dass der Diamant beim Erhitzen unter Luftabschluss weder einen Gewichtsverlust erleidet, noch sich im Aeusseren verändert. Die Temperatur war Hellweissglühhitze und der Diamant befand sich in einem Platintiegel, welcher mit einem Glimmerblättchen bedeckt war, durch das man mittels eines Platinrohres Wasserstoff leitete. Man konnte auf diese Weise den Diamant während des Erhitzens beobachten. In keinem Falle hatte sich der Glanz durch die Hitze vermindert, ja bei einem vortrefflich geschliffenen Exemplar, welches 6—7 Karat wog, wurde der Glanz sogar bedeutend erhöht. Schrötter hatte bei seinen Versuchen beobachtet, dass die Oberfläche des geschliffenen Diamanten zuweilen matt wurde. Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass die Berührung mit der Luft nicht vollständig verhindert war (der Diamant war in Magnesia gebettet) oder dass er bei der hohen Temperatur eine reducirende Wirkung auf die Magnesia ausgeübt hat. Ein grüner Diamant, der von dem Vf. in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wurde, war blassgelb geworden, sonst aber unverändert geblieben. Ein anderes dunkelgrünes opakes Exemplar hatte eine violette Farbe und zugleich eine grössere Durchsichtigkeit angenommen. Die braunen Diamanten verlieren ihre Farbe grösstentheils, werden graulich und nehmen eine viel hellere Farbe an, nur die gelb gefärbten Diamanten bleiben gelb. — Erhitzt man den Diamant bei Luftzutritt, so ist es nicht nöthig, die Hitze bis zur Weissgluth zu steigern, noch sie lange zu unterhalten, um ihn an der Oberfläche matt und opak zu machen. Dies ist der Effect einer wahren Verbrennung, jedoch nur immer äusserlich, da durch Aufpoliren der Diamant wiederum zu seinem früheren Aussehen gebracht werden kann. Erhitzt man den Diamant in einer Sauerstoffatmosphäre, indem man durch das erwähnte Platinrohr einen Strom dieses Gases in den Tiegel leitet, so geräth er ins lebhafteste Glühen und verbrennt mit blendendem Lichte, lange bevor der Platintiegel roth glüht. Dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt, wobei Vf. immer dieselbe ruhige Verbrennung beobachtete. Von einer Schwärzung oder einer Verwandlung im Coke, einer Veränderung des Aggregatzustandes, einem Aufblähen, einer Schmelzung oder Erweichung, von einer Abrundung der Kanten oder Ecken hat sich nie etwas gezeigt. Dagegen wurde mit voller Sicherheit constatirt, dass der verbrennende Diamant im Tiegel von einer kleinen Flamme umgeben ist, deren äussere Färbung ein Blauviolet ist, ähnlich dem des verbrennenden Kohlenoxydes. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre Wasserdampf erleidet der Diamant keine Veränderungen, wohl aber in einer Kohlensäureatmosphäre, wo er eine geringe Gewichtsabnahme erfährt. Letzteres beweist, dass er bei der Weissglühhitze fähig ist die Kohlensäure zu zersetzen und sich mit dem Sauerstoff zu verbinden. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 462.)

W. Smith, Ueber die *reciproke Zersetzung von Oxalaten und Carbonaten.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1275; C.-Bl. 1877. 561.)

H. Ritthausen, Ueber die *Einwirkung freier Phosphorsäure auf kohlensauren Kalk.* Vf. führte Versuche hierüber sowohl mit gefälltem, fein zertheiltem kohlens. Kalke als auch mit Mergel aus und fand: 1. dass grössere Dichte der einzelnen Partikelchen des fein zertheilten kohlensauren Kalkes die Einwirkung gelöster Phosphorsäure wesentlich verlangsamt; 2. dass die Einwirkung aber sehr erheblich beschleunigt und unterstützt wird durch gleichzeitig einwirkende Kohlensäure, die, indem sie kohlensauren Kalk löst, die Bildung von Calciumphosphat befördert; 3. dass alle Mergel, welche man als Niederschlagsgebilde aus stagnirenden oder fliessenden Gewässern ansehen kann, sich gegen Phosphorsäurelösungen verhalten wie chemisch gefällter, fein zertheilter kohlens. Kalk. (Landw. Vers.-Stat. **20.** 401.)

Ph. de Clermont und **H. Guiot,** Ueber die *Oxydirbarkeit des Schwefelmangans.* Die grosse Oxydirbarkeit mehrerer metallischer Sulphide (vergl. S. 353) wird durch folgenden Versuch von Neuem bestätigt. Eine grössere Menge frisch gefälltes fleischrothes Schwefelmangan wurde sorgfältig mit Wasser auf einem Filter ausgewaschen. Die oberflächliche

Schicht hatte sich an der Luft etwas oxydirt, aber der grösste Theil davon hatte nicht die Zeit gehabt sich wesentlich zu verändern. Das Filter wurde rasch zwischen mehrfachen Lagen Fliesspapier stark gepresst und dann im Vacuum über Schwefelsäure 3 Tage stehen gelassen. Als man es nach dieser Zeit aus dem Vacuum heraus wieder mit Luft in Berührung brachte, wurde es sofort glühend, das Papier entzündete sich und unter Entwickelung von schwefliger Säure hinterblieb ein Rest von Mangansulphat und braunem Manganoxyd. Wäscht man das Sulphid nicht mit gehöriger Sorgfalt aus, so dass noch Mangansalz oder Schwefelammonium darin bleibt, so tritt die Oxydation in der beschriebenen Weise nicht ein. Andere Schwefelmetalle wurden in der gleichen Weise geprüft, aber weder das Schwefeleisen noch Schwefelnickel oder Schwefelkobalt haben eine annähernd ähnliche Oxydirbarkeit gezeigt Durch Kochen mit Chlorammonium oder weinsaurem Ammonium oder auch mit einem anderen Ammoniaksalze verliert das Schwefelmangan seine Oxydirbarkeit und lässt sich dann von der Flüssigkeit trennen und auswaschen, ohne seine hellrothe Farbe zu verändern. (C. r. **85.** 73.)

4. Organische Chemie.

Fr. Landolph, Ueber die *Anwendung des Fluorbors als Entwässerungsmittel. Campher* absorbirt bei gelindem Erwärmen eine grosse Quantität Fluorbor und giebt ein krystallinisches Product von viel niedrigerem Schmelzpunkte. Versucht man diese Verbindung zu destilliren, so entweichen Ströme weisser, sauer reagirender Dämpfe und nach mehrmaliger Wiederholung ist der Campher völlig regenerirt und frei von Fluorbor. Damit eine Deshydratation Statt findet, ist es nöthig, die Verbindung in einem geschlossenen Gefässe 24 Stunden lang auf 250° zu erhitzen; der Campher verschwindet dann vollständig unter Bildung von Borsäure, einem sauren Gase und einem flüssigen Producte, welches aus Cymol (Siedep. 180°) und einem über 350° flüchtigen Körper besteht. — *Anethol.* Anisöl absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen von Fluorbor. Das Product theilt sich durch Destillation in zwei Theile, von denen der eine zwischen 120 und 250°, der andere über 350° siedet. Durch Waschen mit Wasser kann man eine bei 157—163° siedende Flüssigkeit, ohne Zweifel einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, isoliren. — *Benzaldehyd* verbindet sich mit dem Fluorbor direct zu einem krystallinischen Producte. An der Luft zersetzt sich letzteres sofort unter Regeneration des Aldehyds und Bildung von Borsäure und Fluorwasserstoffsäure. Vf. erhitzte die Verbindung in einem geschlossenen Gefässe 24 Stunden lang auf 250° und erhielt eine schwarze harte Masse, welche an Aether eine bei 123—124° schmelzende krystallinische Masse abgab. Dieses Product löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in kaltem Wasser, aber leicht in warmem, aus welchem es sich beim Erkalten wieder abscheidet. — *Chloral* wird durch Fluorbor rasch in Metachloral verwandelt. — *Essigsäure* gab kein Anhydrid. — *Aethylen* giebt mit Fluorbor eine Flüssigkeit von angenehmem Geruche, welche bei 125—127° siedet und mit grüner Flamme brennt. Bei Berührung mit Wasser zersetzt sie sich lebhaft unter Entwickelung von Aethylen. (C. r. **85.** 39; Ber. Chem. Ges. **10.** 1312.)

S. Zeisel, Ueber den sogenannten *Vinylalkohol (Acetylenhydrat).* Dieser Körper wurde von Berthelot entdeckt welcher angiebt, ihn durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen und darauffolgende Destillation mit Wasser erhalten zu haben. Obgleich Berthelot's Angaben äusserst unvollständig sind, ist dennoch dieser sehr interessante Gegenstand im Laufe der zwanzig Jahre, die seit der erwähnten Entdeckung verstrichen sind, nicht wieder bearbeitet worden. Erst in letzter Zeit (April 1877) erschien eine Abhandlung von Lagermarck und Eltekoff (S. 371), worin bewiesen wird, dass der sogenannte Vinylalkohol nichts Anderes als Crotonaldehyd sei. Berthelot hält dem gegenüber seine früheren Angaben aufrecht (S. 530). Vf. war zur Zeit, als Lagermarck und Eltekoff's Abhandlung erschien, ganz unabhängig von ihnen zu demselben Resultate gelangt, d. h. auch er hatte aus Acetylen statt Vinylalkohol Crotonaldehyd erhalten. Dabei hatte er jedoch die Wahrnehmung gemacht, dass aus Aethylenbromür bereitetes Acetylen mit erheblichen Mengen Vinylbromür verunreinigt ist. Um nun festzustellen, ob das Acetylen selbst oder das begleitende Vinylbromür zur Bildung von Crotonaldehyd Veranlassung giebt, unterwarf er einerseits Vinylbromür, andererseits mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Acetylen der Behandlung mit Schwefelsäure und der darauffolgenden Destillation mit Wasser. In dieser Weise gelangte er zu dem Schlusse, dass nur das Vinylbromür, nicht aber das reine Acetylen Crotonaldehyd liefert. Einen Körper, den man als Vinylalkohol betrachten könnte, erhielt Vf. nicht. (Wien. Anz. 1877. 154.)

H. Grosheintz, Beobachtungen über die *Darstellung des Aethylenglykols* nach der Methode von Hüfner und Zeller. Diese Methode besteht bekanntlich darin, dass man ein Gemenge von 5 Thln. Aethylenbromid, 4 Thln. kohlensaurem Kalium und 16 Thln. Wasser am Rückflusskühler 36 Stunden lang erhitzt. Vf. versah den Apperat mit einer Vorrichtung zum Auffangen der entweichenden Kohlensäure und einem anderen Gefässe, welches Brom enthielt, damit sich die von der Kalilauge des ersten Apparates nicht zurückgehaltenen Gase

verdichteten. Auf diese Weise wurden von 1200 Grm. Aethylenbromid 175 Grm. Bromide erhalten, welche man mit Kalilauge und Wasser wusch und dann der fractionirten Destillation unterwarf. Das Bromidgemenge beginnt bei 100° zu sieden, doch steigt der Siedepunkt bald auf 180°, wo nur noch eine sehr geringe Menge Flüssigkeit übergeht. Hierauf steigt das Thermometer abermals ein wenig und wird zwischen 185 und 190° stationär, wo der Rest vollständig überdestillirt. Hieraus ergiebt sich, dass die Kohlensäure immer von einer beträchtlichen Menge Bromäthylen begleitet ist, welches durch die Reaction

$$2C_2H_4Br_2 + K_2CO_3 = 2C_2H_3Br + CO_2 + 2KBr + H_2O$$

entsteht. Hierdurch erklärt sich auch der Verlust, den man bei der Darstellung des Glykols nach dieser Methode erleidet. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28.** 57.)

E. Bourgoin, *Einwirkung von Brom auf Brenzweinsäure.* 2. Mitth. (vergl. S. 371). Nach Lagermarck (Ztschr. f. Chem. **6.** 299) erhält man beim Erhitzen von 10 Thln. gewöhnlicher Brenzweinsäure mit 24 Thln. Brom und 10 Thln. Wasser auf 120° folgende Producte: Bromoform, Bromoxaform, Bromcitraconsäureanhydrid, ein öliges Product mit therartigem Geruche und eine farblose Säure, welche nicht im Zustande der Reinheit isolirt werden kann. Indem Vf. diese Versuche unter denselben Bedingungen wieder aufnahm, erhielt er ein weit einfacheres Resultat. Denn es entstand nur ein einziges krystallirsibares Product, welches die Zusammensetzung des Bromcitraconsäureanhydrids von Kekulé hatte und auch sehr analoge Eigenschaften besass. Da gleichwohl zwischen beiden eine gewisse Verschiedenheit verhanden war, so nennt Vf. die von ihm erhaltene Verbindung *Bromcitrabrenzweinsäureanhydrid.* In einem geschlossenen Gefässe wurden 10 Grm. Brenzweinsäure, 8 C.-C. Brom und 10 C.-C. Wasser erhitzt. Bei 100° geht die Reaction äusserst langsam von Statten (190 Stunden); bei 115° in etwa 62 Stunden; bei 120° sind immer noch 42 Stunden nöthig und nicht 2 Stunden, wie angegeben war. Endlich bei 133—134° vollzog sich die Absorption des Broms in 9 Stunden, aber bei dieser Temperatur ist das Bromwasserstoffgas, welches beim Oeffnen der Röhren entweicht, mit einer beträchtlichen Menge Kohlensäure gemischt und die Reaction verläuft nicht mehr vollkommen glatt. In allen Fällen aber findet man nach Beendigung derselben in jeder Röhre zwei Flüssigkeitsschichten, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren. Diese Krystalle sind in allen Fällen ein und derselbe Körper von der Formel $C_{10}H_5BrO_6$; sie sind nur mit sehr wenig eines bromirten Kohlenwasserstoffes (Tribromäthylenbromhydrat — s. a. a. O.) gemischt, welcher in um so geringerer Menge auftritt, je niedriger die Temperatur war, bei der sich die Reaction vollzog. Das Bromcitrabrenzweinsäureanhydrid schmilzt bei 104—105°; sein spec. Gewicht, bezogen auf Wasser von 4°, ist = 1,935 bei 23°; es zeigt das Phänomen der Ueberschmelzung in hohem Grade, ist sehr löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Chloroform, selbst in der Wärme, sehr wenig löslich in kaltem Wasser oder besser gesagt in Wasser nur löslich nach Art der Anhydride, d. h. indem es sich mit den Elementen des Wassers verbindet. Wenn man diese wässerige Lösung mit Ammoniak sättigt und dann nach und nach Silbernitrat zufügt, so entsteht zuerst ein weisser Niederschlag, welcher beim Umrühren verschwindet, dann aber bleibend wird und bei überschüssigem Fällungsmittel in reichlicher Menge auftritt. Dieser Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope aus feinen Nadeln besteht, ist sehr wenig löslich in Wasser und leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak; mit Wasser erhitzt nimmt er rasch eine braune Färbung an. Das bromcitraconsaure Silber besitzt unter denselben Bedingungen nach Kekulé's Versuchen eine grössere Beständigkeit. Diese Differenz der Silbersalze wurde schon von Lagermarck angegeben, welcher indess die Identität beider Verbindungen annimmt. Vf. will hierauf in einer nächsten Arbeit zurückkommen. Was den Mechanismus betrifft, nach welchem das Bromcitrabrenzweinsäureanhydrid entsteht, so kann man annehmen, dass sich zuerst Dibrombrenzweinsäure bildet:

$$C_{10}H_8O_8 + 4Br = 2HBr + C_{10}H_6Br_2O_8;$$

dann verliert letztere 1 Mol. Bromwasserstoff und 1 Mol. Wasser:

$$C_{10}H_6Br_2O_8 = HBr + H_2O_2 + C_{10}H_5BrO_6.$$

Schliesslich erwähnt Vf., dass sich keine Spur von Dibrombernsteinsäure bei der Reaction bildet, welche doch sonst aus normaler Brenzweinsäure so leicht entsteht, wie man aus Reboul's und des Vf's. Versuchen weiss. (C. r. **85.** 77.)

E. Bourgoin und **E. Reboul**, Zur Geschichte der *Brenzweinsäuren.* (Ann. Chim. Phys. [5] **11.** 549; C.-Bl. 1876. 436. 660; 1877. 322. 371. 531.)

P. Miquel, Ueber *neue Verbindungen der Sulphocyansäure.* Zusammenfassung der von dem Vf. in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen. (Ann. Chim. Phys. [5] **11.** 289.)

Ant. Fleischer und **W. Hankó**, Ueber die *Destillationsproducte der Xanthogenate (Aethyldithiocarbonate).* Das Kalium u. Natriumxanthogenat liefern, wenn sie im trocknen Zustande destillirt werden, Schwefelkohlenstoff, Aethylmonosulphid, Aethyldisulphid, Kohlenoxysulphid; die wasserhaltigen Salze: Merkaptan, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, beide Schwefeläthyle, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die Destillationsproducte des

Bleixanthogenates sind dieselben wie die der trocknen Alkalisalze. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1293.)

Grimaux, Untersuchungen über die *Harnsäuregruppe.* Bei seinen früheren Untersuchungen hat Vf. eine purpurrothe Verbindung erhalten, welche die Farbe und alle Reactionen des Murexids besitzt (1875. 644). Er theilt jetzt mit, dass er sich in Folge genauerer Prüfung von der Identität der gefärbten Malylureïdderivate mit den Isoalloxanaten von Hardy (1864. 921) überzeugt hat. Hieraus geht hervor, dass die Malylureïde zur Synthese von Harnsäurederivaten führen, welche der Alloxanreihe angehören. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28.** 51.)

R. Gnehm u. **K. Forrer,** Ueber *Darstellung einer Toluoldisulphosäure.* Schon früher (S. 342) sprachen die Vff. die Vermuthung aus, dass man durch Einwirkung von Toluoldämpfen auf erhitzte Schwefelsäure eine Toluoldisulphosäure erhalten werde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, und zwar wurde dieselbe Sulphosäure erhalten, die nach den Versuchen der Vff. durch Behandlung des Toluols mit krystallisirter Schwefelsäure entsteht. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1276.)

R. Meyer, Versuche zur *Darstellung des dem Cymol isomeren Isopropyltoluols.* Verf. erhielt durch Ueberleiten von reinem Cuminol über erhitzten Zinkstaub einen bei 165° siedenden Kohlenwasserstoff, dessen nähere Untersuchung noch nicht beendigt ist, in welchem indess nach seiner Entstehung der gesuchte Körper erwartet werden darf. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1274.)

E. Carstanjen, Ueber das *Verhalten der Chinone zu neutralem schwefligsauren Kali.* Während das Verhalten saurer und neutraler schwefligsaurer Alkalien gegen Chloranil und Trichlorchinon ziemlich genau untersucht ist (1860. 384; 1863. 1044; 1868. 935) findet sich in der Literatur absolut keine Andeutung darüber, ob auch nicht substituirte Chinone sich mit schwefligsauren Alkalien verbinden. Für das Hydrochinon liegt nur eine ganz kurze Notiz von Wöhler (1843. 361; 1849. 289) vor, nach welcher dasselbe aus der Auflösung in schwefligsauren Alkalien entweder unverändert oder in schwefelgelben Krystallen sich ausscheidet, welche schweflige Säure enthalten. Dass die Gruppe Θ_2 in den Chinonen überhaupt fähig sei, gegen schwefligsaure Alkalien zu reagiren, zeigte schon die Bildung der Thiochronsäure aus Chloranil, welche im Sinne der Gleichung

$$\Theta_6Cl_4\Theta_2 + 5S\Theta_3K_2 + H_2\Theta = \Theta_6(S\Theta_3K)_4 \begin{matrix}\Theta H\\ \Theta.S\Theta_3K\end{matrix} + 4KCl + KH\Theta$$

verläuft, es nimmt also die Gruppe Θ_2 direct $S\Theta_3KH$ auf.

Im Besitze einer grösseren Menge Paraxylolchinon und Toluchinon, welche Vf. in einer demnächst erscheinenden Abhandlung zu beschreiben gedenkt, untersuchte er das Verhalten dieser Körper gegen eine conc. Lösung von neutralem schwefligsauren Kali, und fand, dass die Chinone unter starker Wärmeentwickelung sich augenblicklich mit dem Kalisalze zu einer in farblosen Krystallen sich ausscheidenden Verbindung vereinigen, während die Lösung stark alkalische Reaction annimmt. Das Stammchinon (Benzochinon) verhält sich, wie er an einer kleinen Menge constatirt hat, genau ebenso; die Erwärmung ist hier beim Zusammentreffen mit dem schwefligsauren Salze sehr heftig. Die Reaction scheint somit eine allen Chinonen zukommende zu sein, und er entschloss sich, um sein Material an Paraxylolchinon und Toluchinon zu schonen, die Reaction bei dem sehr leicht zu beschaffenden Paracymolchinon (Thymochinon) in grösserem Maassstabe zu verfolgen. Eine concentrirte Lösung von neutralem schwefligsauren Kali wurde im Wasserbade erwärmt und krystallisirtes Paracymolchinon unter fortwährendem Schütteln eingetragen, die Vereinigung erfolgt hier erst bei ungefähr 60°, dann aber unter bedeutender Steigerung der Temperatur. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Breie prachtvoller, wie es scheint, monokliner Krystalle, welche auf ein Filter gebracht u. mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen werden. Die ablaufende Flüssigkeit reagirt stark alkalisch. Die Krystalle müssen möglichst rasch und durch Abpressen von Feuchtigkeit befreit werden, da sie sich sonst beim Trocknen roth färben. Das lufttrockne Salz verliert bei 130° nicht an Gewicht, eine Kalibestimmung ergab die Formel $\Theta_{10}H_{12}S\Theta_5K$. Wir hätten demnach die Bildungsgleichung:

$$\Theta_{10}H_{12}\Theta_2 + S\Theta_3K_2 + H_2\Theta = \Theta_{10}H_{12}S\Theta_5K + KH\Theta.$$

Es liegt am nächsten anzunehmen, dass sich saures schwefligsaures Kali direct an die Sauerstoffgruppe Θ_2 angelagert habe, so dass die rationelle Formel der Verbindung wäre:

$$\Theta_6\Theta H_3.\Theta_3H_7.H_2 \begin{matrix}\Theta H\\ \Theta.S\Theta_3K\end{matrix},$$

die letzte der gleich zu erwähnenden Reactionen spricht jedoch entschieden dafür, dass ein H-Atom und die Gruppe $S\Theta_3K$ die Stellen gewechselt haben, und dass die wirkliche Constitution unserer Verbindung der Formel entspricht:

$$\Theta_6.\Theta H_3.\Theta_3H_7.S\Theta_3.\Theta K.H \begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}.$$

Es wäre dann die Anlagerung von $SO\begin{smallmatrix}OK\\OK\end{smallmatrix}$ an das Chinon entsprechend der Anlagerung von Salzsäure an Chinon, wobei sich bekanntlich Monochlorhydrochinon bildet.

$$C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix},$$

und es bildete sich durch die Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf ein Chinon das Kaliumsalz der Hydrochinonsulphosäure.

Die wässerige Lösung des Kalisalzes zeigt folgende Reactionen. Eisenchlorid giebt eine smaragdgrüne Färbung, welche sehr rasch verschwindet und in Goldgelb übergeht. Essigsaures Blei giebt einen weissen flockigen Niederschlag, in Essigsäure unlöslich, in verdünnter Salpetersäure löslich. Salpetersaures Silber giebt zuerst einen voluminösen weissen Niederschlag, der sehr schnell durch Blau in Schwarz übergeht; beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit gelb, es scheidet sich spiegelndes metallisches Silber ab und es bildet sich ein gelblichweisser Körper, welcher in haarfeinen Nadeln krystallisirt. Wird die Lösung mit Salzsäure versetzt, so bleibt sie auch bei längerem Stehen klar, kocht man jedoch, so erstarrt sie plötzlich zu einem weissen Krystallbrei. Die Krystalle zeigen, aus heissem Wasser umkrystallisirt, alle Eigenschaften des Hydrothymochinons, mit Oxydationsmitteln erhitzt gehen sie in das entsprechende Chinon über. In der Lösung ist reichlich Schwefelsäure nachweisbar. Die Reaction verläuft also wohl im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_{13}SO_5K + H_2O + HCl = KCl + SO_4H_2 + C_{10}H_{14}O.$$

Mässig conc. Schwefelsäure verhält sich genau wie Salzsäure. Versetzt man die Lösung des Kalisalzes mit kaustischen Alkalien, so färbt sie sich sofort braunroth und nimmt energisch Sauerstoff aus der Luft auf, während die Farbe in dunkles Purpurviolet übergeht. Fügt man jetzt Salzsäure bis zur sauren Reaction zu, so scheidet sich ein orangefarbener flockiger Niederschlag ab, welcher sich in jeder Beziehung wie Oxythymochinon verhält, er sublimirt, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe und wird durch Säuren in orangefarbenen Flocken wieder abgeschieden. Durch kaustische Alkalien wird also offenbar die Gruppe SO_3K durch HO ersetzt, während der Sauerstoff der Luft die Chinonsauerstoffe regenerirt und schwefligsaures Salz gebildet wird:

$$C_{10}H_{13}SO_5K + KHO + O = C_{10}H_{12}O_3 + SO_3K_2 + H_2O.$$

Die Reaction der schwefligs. Salze auf Chinone scheint eine ganz allgemeine zu sein. Vf. wird sich weiter mit derselben beschäftigen und zunächst constatiren, ob auch saure schwefligsaure Salze sich ähnlich verhalten. (J. pr. Chem. [N. F.] **15.** 478.)

Ad. Claus u. **Andreae,** Ueber die *Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin* bei höherer Temperatur. Hierbei entsteht ausser Oxalsäure u. einem bis jetzt noch nicht näher untersuchten, in Wasser löslichen Körper, der mit Alkalien eine prachtvolle tiefblaue Färbung giebt, noch ein in Wasser unlöslicher, äusserst hygroskopischer Körper, dessen Analyse zu der Formel $C_{13}H_8O_4$ führte. Die Vff. halten ihn für *Diresorcinketon.* Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid scheint nur ein Acetylrest eingeführt zu werden; wenigstens erhielten die Vff. eine Verbindung, deren Analyse zu der Formel $C_{13}H_7O_4,C_2H_3O$ führte. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1305.)

Petri, Versuche zur Darstellung von *Benzoësäure aus Benzylchlorür.* 100 Thle. Benzylchlorür wurden mit 300 Thln. Salpetersäure von 35° B. und 200 Wasser 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, bis der Geruch nach Bittermandelöl und Benzylchlorür verschwunden war und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Masse von Benzoësäure, ohne Oeltropfen, erstarrte. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1275.)

G. A. Burkhardt, Ueber *Oxyterephtalsäure.* Forts. von S. 229. Zur weiteren Charakterisirung wurde die Oxyterephtalsäure nitrirt. Durch Behandlung von 2 Thln. der Säure mit 15 Thln. entrötheter rauchender Salpetersäure und 22,5 Thln. Pyroschwefelsäure erhält man Dinitrooxyterephtalsäure, welche durch Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser und Extrahiren mit Aether gewonnen wird. Die Säure wurde aus kaltem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet schöne, sehr regelmässig ausgebildete Krystalle, deren Form an die Krystalle des Kalkspathes erinnert, die aber wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehören. Sie sind goldgelb, vollkommen durchsichtig und schon in kaltem Wasser leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 178° C. Es bilden sich bei der Nitrirung keine Isomeren, wie eine genaue Untersuchung durch fractionirte Krystallisation zeigte. Die Säure und ihre Salze sind explosiv. Die Formel wurde durch Analyse der Salze ermittelt. Folgende Salze wurden dargestellt: Neutrales und saures Silbersalz, saures Bleisalz, neutrales Calciumsalz. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1273.)

G. Wyss und **R. Gnehm,** Ueber *Derivate des Diphenylamins.* Forts. von 1875. 598 u. 662. Es ist den Vff. gelungen, einen gelben Farbstoff, *Tetranitrodiphenylamin,* zu bereiten, aus Tetrabromdiphenylamin konnte durch Einwirkung von Salpetersäure eine gut charakterisirte Verbindung erhalten werden, welcher nach der Analyse die Formel $NC_{12}H_6Br(NO_2)_2$ zukommt. Das Tetranitrodiphenylamin liefert ein eigenthümliches Reactionsproduct, das

aber seiner Unbeständigkeit wegen nicht näher untersucht werden konnte. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1276. 1318.)

O. N. Witt, Ueber die *Einwirkung primärer Amine auf Diphenylnitrosamin.* 2. Mitth. Ueber *aromatische Nitrosamine.* Sowohl Anilin als Paratoluidin reagiren heftig auf Diphenylnitrosamin. Im ersteren Falle erhielt man Dibenzoamidobenzol und Diphenylamin, im letzteren Paradiazoamidotoluol und ebenfalls Diphenylamin. Bei Anwendung von Anilin wurde noch ein rubinrother, prächtig glänzender, in platten Nadeln krystallisirender, in Alkohol unlöslicher Körper erhalten, welcher bei 236° schmilzt. Dasselbe ist ein secundäres Product und höchst wahrscheinlich durch die Einwirkung des Diphenylamins auf Amidoazobenzol entstanden. Seine Formel ist $C_{36}H_{29}N_5$. Hieraus und aus der Art seiner Entstehung geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass er sich aus 2 Mol. Diphenylamin und 1 Mol. Amidoazobenzol unter Reduction eines zweiten Moleküles dieses letzteren in derselben Weise bildet, wie Vf. es für das Safranin nachgewiesen hat. Bewahrheitet sich diese Voraussetzung, so würde dieser Körper der erste Repräsentant einer neuen Körperklasse sein, welche Vf. wegen der in ihren Angehörigen enthaltenen, aus drei gleichmässig gebundenen Stickstoffatomen bestehenden Kette als Triazoverbindungen bezeichnen möchte. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1309.)

W. Knecht, Ueber die *Dampfdichte des Piperonals.* Dieselbe wurde gleich 5,181 gefunden. Die Formel $C_6H_3.OHO.O_2.CH_2$ verlangt 5,183. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1274.)

Oberlin und **Schlagdenhauffen,** Ueber das *Oel der echten Angustu.arinde.* Vf. erhielt dasselbe durch Destillation der Rinde mit Wasserdampf. Es siedet nach der Rectification über Chlorcalcium bei 267°, zeigt sich farblos und besitzt einen aromatischen Geruch. Das spec. Gew. ist = 0,934. das Rotationsvermögen = +5,4°. Vf. giebt das Verhalten desselben gegen Chlor, Jod und Brom, gegen Säuren und Oxydationsmittel an. (J. Pharm. Chim. **4.** 26. 130.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Ritthausen, Ueber den *angeblichen Gehalt des Roggensamens an Stearinsäure.* J. König giebt (in der 1874. 266 citirten Abhandlung) an, dass im Fette des Roggensamens neben Palmitinsäure auch Stearinsäure enthalten sei. Eine vom Verf. früher ausgeführte Untersuchung der festen Fettsäuren des Roggens wird dabei unter Angabe der erhaltenen analytischen Resultate erwähnt und daraus der Schluss gezogen, dass auch diese feste Säure ein Gemenge von Stearin- und Palmitinsäure sei. Verf. widerlegt dies unter Angabe der Analysen der Bleisalze und hält seine frühere Angabe, dass die Säure Palmitinsäure sei, aufrecht. (Landw. Vers.-St. **20.** 412.)

H. Ritthausen, Ueber den *Fettgehalt der käuflichen Kleberpräparate.* Em. Wolff giebt in seinen Tabellen über die Zusammensetzung der Futtermittel den Fettgehalt der käuflichen Kleberpräparate gleich 1,5 an. Vf. hält dies für einen Irrthum und stützt sich dabei auf ältere von ihm ausgeführte Bestimmungen, welche 5,97 p. c. ergaben. Ferner fand v. Bibra für verschiedene Kleber 4,6 bis 8,1 p. c. Fett. (Landw. Vers.-St. **20.** 408.)

F. Raoult und **H. Breton,** Ueber das *normale Vorkommen von Kupfer und Zink im Organismus.* (C. r. **85.** 40.)

Portes, Physiologische Untersuchung über die *bitteren Mandeln.* Die Resultate dieser Untersuchung sind: Die jungen bitteren Mandeln enthalten Amygdalin. 2. Ihre Zusammensetzung ist stets verschieden von der der süssen Mandeln. 3. Der Embryo allein enthält das Emulsin; dieser Embryo erscheint ziemlich spät. 4. Das Amygdalin localisirt sich in der Samenschale; sein Ursprung ist noch unbekannt. 5. Nach und nach verlässt das Amygdalin die Samenschale und dringt in die Cotyledonen ein. (C. r. **85.** 81.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Tschermak, Ueber die *physikalischen Verhältnisse der Glimmer.* Die Krystallform der Minerale, welche zur Glimmergruppe gerechnet werden, ist in der letzten Zeit von manchen Autoren für rhomboëdrisch, von Anderen für prismatisch gehalten worden. In der That lässt sich nach den Kantenwinkeln sowohl das eine wie das andere der beiden Systeme annehmen, aber der Typus der Krystalle, d. i. die Zahl und die Vertheilung der gleichen Flächen ist in allen vom Vf. beobachteten Fällen monosymmetrisch u. es müsste schon hieraus auf ein monoklines System geschlossen werden. Die optische Untersuchung bestätigte die Richtigkeit dieses Schlusses, indem alle Glimmer eine Abweichung der ersten Mittellinie von der Normale zur Spaltfläche und den Parallelismus jener Linie mit der Symmetrieebene erkennen lassen. Am stärksten ist diese Abweichung beim Margarit, welcher mehr als 6° ergiebt. Die scheinbare Abweichung, welche im Axenwinkelapparate bestimmt wird, ist natürlich grösser und beträgt über 8½°. Sie ist daher sehr leicht zu bemerken. Am geringsten wurde jene Abweichung bei den Biotiten mit kleinem Axenwinkel gefunden. In krystallographischer Beziehung bilden die Glimmer eine isomorphe Gruppe, da sie in den Winkeln nur unbedeu-

tend differiren, jedoch sind die einzelnen Gattungen durch typische Flächencombinationen charakterisirt. Die Art und Vertheilung der Trennungsflächen, welche durch Schlag und Druck in Glimmerplatten entstehen, entspricht genau der Symmetrie des monokline Systemes, ebenso der Pleochroismus. Nach Maassgabe der physikalischen Eigenschaften und gleichzeitiger Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung wurden folgende Gattungen unterschieden:

	I.	II
Biotite:	Anomit	Meroxen Lepidomelan
Phlogopite:		Phlogopit Zinnwaldit
Muscovite:	Lepidolith Muscovit Paragonit	
Margarite:	Margarit	

Die unter I begriffenen Glimmer (Glimmer erster Art nach Reusch) zeigen dieselbe optische Orientirung, indem bei ihnen die Ebene der optischen Axen zur Symmetrieebene senkrecht ist, während bei allen unter II angeführten (Glimmer zweiter Art) jene Ebene der Symmetrie parallel ist. Unter Meroxen sind vorläufig noch mehrere Gattungen verstanden, welche meist als schwarze Glimmer in Felsarten eine Rolle spielen und deren Trennung ferneren chemischen und damit verbundenen physikalischen Untersuchungen vorbehalten bleiben muss. (Wien. Anz. 1877. 158.)

A. Damour, Ueber den *Vietinghofit*. Dieses Mineral war von de Lomonossow in der Umgebung des Baïkalsees gesammelt und zu Ehren Vietinghof's benannt worden. Es ist amorph, dunkel schwarz, opak, halbmetallisch glänzend, von glasigem Bruch; Härte 5,50—6, Dichte 5,53. Im Röhrchen erhitzt decrepitirt es und giebt etwas Wasser ab. Vor dem Löthrohre auf Kohle zerfällt es und schmilzt dann zu einer schwarzen nicht magnetischen Masse. In der Phosphorsalzperle löst es sich vollständig, giebt in der Reductionsflamme ein grünes Glas, dessen Aussehen sich in der Oxydationsflamme nicht ändert. In der Baroxperle bildet sich in der Reductionsflamme ein dunkelgrünes Glas, welches in der Oxydationsflamme nach Hinzufügung von etwas Salpeter braunviolet wird. Mit Soda geschmolzen giebt es die Manganreaction: Es wird durch Salzsäure langsam angegriffen. In gepulvertem Zustande wird es von Schwefelsäure bei 300° leicht gelöst. Die Analyse ergab:

Niobsäure	51,00	Ceroxydul	1,57
Titansäure	1,84	Eisenoxydul	23,00
Zirkonerde	0,96	Manganoxydul	2,67
Uranoxyd	8,85	Magnesia	0,83
Yttererde	6,57	Wasser u. flücht. Substanz	1,80

Hiernach betrachtet Vf. das Mineral als eine Varietät des Samarskits. (Bull. de l'Acad. d. St.-Pétersb. **23.** 463.)

F. Posepny, Zur *Bildung der Salzlagerstätten*, insbesondere des nordamerikanischen Westens. In dieser Abhandlung wird zuerst ein allgemeines Bild der Region der Salzsee'n im westlichen Nordamerika sowie der einstigen Ausdehnung des grossen Salzsee's von Utah gegeben; der Vf. hebt hervor, dass die Spuren des alten See's, dessen Rest der heutige Salzsee von Utah ist, keine Zeichen von Meeresbildungen enthalten, und gelangt endlich auf Grund von Regenanalysen und Vergleichen anderer Salzvorkommnisse zu dem Schlusse, dass ein beträchtlicher Theil der Salzansammlungen der Erdoberfläche nicht der Abtrennung von Meerestheilen, sondern dem Transporte von Chlorverbindungen durch die Luft zuzuschreiben ist, welche bei der Verdampfung der Meeresoberfläche mitgetragen werden. (Wien. Anz. 1877. 157.)

A. Pavesi und **E. Rotondi**, Das *Trinkwasser* der Stadt Mailand. (Pol. J. **225.** 85.)

H. Vohl, Der *Schwefelwasserstoffgehalt des Birresborner Mineralwassers*. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1214.)

Lunay, Ueber das *Nickeleisen* von Santa-Catharina in Brasilien. (C. r. **85.** 84.)

7. Analytische Chemie.

R. Hornberger, Zur *Bestimmung der Alkalien in Pflanzenaschen*. Die quantitative Bestimmung der Alkalien in Pflanzenaschen gründet sich bekanntlich darauf, dass alle übrigen Aschenbestandtheile aus der Lösung der Asche entfernt werden, dergestalt, dass nur Kali und Natron zurückbleiben, welche gewöhnlich als Chlormetalle gewogen werden, wovon dann die Menge des Kaliumchlorids mittels Platinchlorid bestimmt und die Differenz als Natriumchlorid in Rechnung gebracht wird. Die in den agriculturchemischen Laboratorien ziemlich allgemein übliche Methode zur Entfernung der übrigen Aschenbestandtheile (E. Wolff: Anleitung zur chemischen Untersuchung der landwirthschaftlich wichtigen Stoffe 1876. 17 u. 163), welche darin besteht, dass man die Lösung, nachdem durch Bariumchlorid die Schwefelsäure ausgefällt ist, mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat und etwas Ammoniumoxalat versetzt und einige Zeit bei gelinder Wärme digerirt, hierauf filtrirt, abdampft, die

Ammoniumsalze verjagt, den Rückstand mit Oxalsäurelösung übergiesst, abdampft, glüht, das Uebergiessen mit Oxalsäure, Abdampfen und Glühen wiederholt, die Masse mit Wasser auskocht, mit heissem Wasser auswäscht, das Filtrat mit Salzsäure abdampft und nun den Rückstand nach gelindem Glühen als Chloralkalien wägt, — bürgt jedoch nicht in allen Fällen für absolut richtige Resultate, da das Filtrat des durch Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Ammoniumoxalat hervorgebrachten Niederschlages nicht völlig frei von Phosphorsäure ist. Vf. hat diese Erscheinung näher geprüft und gefunden, dass in allen Fällen, wo Calciumsulphat mit Ammoniumcarbonat, auch bei Gegenwart von Ammoniak, in der Wärme einige Zeit in Berührung bleibt, geringere oder grössere Mengen Phosphorsäure in Lösung gehen. Dies geschieht jedenfalls in Folge einer partiellen Wechselzersetzung des Calciumphosphates mit dem im Ueberschusse vorhandenen Ammoniumcarbonat derart, dass sich Calciumcarbonat und Ammoniumphosphat bilden. Die Versuche ergaben, dass bei gleichem Ammoniakgehalte der Mischung die Menge der in Lösung gehenden Phosphorsäure zu derjenigen des zugesetzten Ammoniumcarbonates in nahezu directem Verhältnisse steht. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, muss man daher so verfahren, dass man zuerst nur mit Ammoniak fällt, das ausgeschiedene Calciumphosphat abfiltrirt und dann den noch vorhandenen Kalk mit Ammoniumcarbonat oder -oxalat niederschlägt. (Landw. Vers.-St. **20.** 457.)

Gust. Christenn, Vergleichende Versuche über die gegenwärtigen Methoden der *Analyse der Milch*, namentlich der Frauen- und Kuhmilch. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind: 1. Von allen Methoden zur Bestimmung der Bestandtheile der Milch ist die von Haidlen, unter Berücksichtigung gewisser vom Vf. angegebenen Punkte, sowohl ihrer Ausführung als auch ihren Resultaten nach die beste und kann bei allen Arten thierischer Milch angewandt werden. 2. Die Bestimmung der gesammten Eiweisskörper nach Brunner und nach Tolmatscheff ist weniger brauchbar, weil sie mit Verlusten verbunden ist. 3. Die Angabe von Brunner betreffs der procentischen Zusammensetzung der Frauenmilch ist falsch und beruht höchst wahrscheinlich auf Fehlerquellen seiner Methode. 4. Die Fettbestimmung von Schukoffsky liefert gute Resultate u. kann sowohl bei Frauenmilch als auch bei Kuhmilch angewandt werden. 5. In der Frauen- und Kuhmilch ist nur soviel Stickstoff enthalten, als den Eiweisskörpern entspricht. (Landw. Vers.-St. **20** 439.)

B. W. Gerland, Ueber die *Trennung der Vanadsäure von den Alkalien als Ammoniumvanadat.* (Ber. Chem Ges. **10.** 1216)

J. Em. Hibsch, Ueber einige Methoden zur *Bestimmung des Schwefels im Roheisen.* Vf. hat die Methoden von Koppmayer, Fresenius und Gintl miteinander verglichen und empfiehlt für technische Zwecke die folgende, welche bei genauen Resultaten schneller als alle anderen zum Ziele führt. Man kann nämlich den Schwefelgehalt auf dieselbe Weise bestimmen, wie man Fahlerze im Chlorstrome aufschliesst. Die abgewogene Substanz befindet sich in einem Porcellanschiffchen und wird in einer etwa 50 Mmtr. langen, 15 bis 20 Mmtr. weiten, an einem Ende rechtwinklig umgebogenen horizontalen Glasröhre dem Chlorstrome ausgesetzt; dieser tritt an dem nicht gebogenen Ende in die Röhre. Wenn die Röhre ganz mit Chlor gefüllt ist, erhitzt man das Roheisen bis zur Verflüchtigung des sich hierbei bildenden Eisenchlorids und Chlorschwefels. Das umgebogene Röhrenende verjüngt sich etwas und führt in ein System von U-förmigen Röhren, worin sich Salzsäure und Wasser befindet. Hier wird der gebildete Chlorschwefel direct zu Schwefelsäure oxydirt:

$$SCl_2 + 4H_2O + HCl + 4Cl = H_2SO_4 + 7HCl \text{ (oder } SCl + 3HO + HCl + 2Cl = SO_3 + 4HCl\text{)}.$$

Das Eisen ist auf diese Art sehr bald vollständig aufgeschlossen. Aus dem Inhalte der U-Röhren kann man gleich die Schwefelsäure mit Baryt fällen. (Pol. J. **225.** 61.)

C. Bischof, Verschärfte *Bestimmung des Bindevermögens der Thone.* (D. Ind.-Ztg. 1877. 332.)

Al. Classen, *Quantitative Bestimmung von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate.* Ueber die Bestimmung des Mangans ist schon S. 503 berichtet. Auf gleiche Art kann man auch Kobalt, Nickel und Zink als Oxalate fällen und durch Glühen das Gewicht von CoO, NiO und ZnO bestimmen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1315.)

Al. Classen, Ueber eine neue Methode der *Trennung des Eisens von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink.* Vf. bewirkt die Trennung des Eisens von den übrigen Metallen, indem er die letzteren vor der Fällung des Eisens als Oxalate abscheidet. Eine Eisenoxydlösung giebt nämlich, wenn sie mit Kaliumoxalat und Essigsäure versetzt wird, keinen Niederschlag. Statt Essigsäure kann man auch ein aus gleichen Volumen bestehendes Gemisch von 80procent. Essigsäure und 95proc. Alkohol anwenden. Die gemischten Niederschläge werden durch Auswaschen mit Essigsäure oder der eben genannten Mischung von Eisenoxalat vollkommen befreit. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1316.)

K. Karmarsch, Ueber die *Methode, den Feingehalt des mit Kupfer legirten Silbers durch das spec. Gewicht zu bestimmen.* Schon vor 30 Jahren hat Vf. eine Arbeit veröffentlicht, deren Zweck war, nachzuweisen, inwiefern das spec. Gewicht der Silberlegirungen dazu dienen könne, den Feingehalt durch Rechnung abzuleiten. Aus zahlreichen Bestim-

mungen berechnete er eine Formel, aus der sich ohne Weiteres der Feingehalt ergab. Er ist in neuerer Zeit veranlasst worden, diese Arbeit abermals aufzunehmen und die genannte Formel einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Die neue Formel, die auf Grund einer grossen Anzahl von Bestimmungen berechnet wurde, ist: $n = \frac{L-8,833}{0,00572}$, wo n der Feingehalt in Gränen (288 auf die Mark als Einheit) und L das durch Wägung ermittelte spec. Gewicht bedeutet. Soll der Feingehalt in Tausendtheilen ausgedrückt werden, so lautet die Formel $n = \frac{L-8,333}{0,0016474}$. Es ist bei der Anwendung dieser Formel nöthig, das spec. Gewicht mit besonderer Sorgfalt zu bestimmen. Auf hochfeine Silberlegirungen lässt sich die Formel nicht anwenden, da sie hier regelmässig ein merklich zu hohes Resultat giebt, welches bei 286 oder 286,5 Gränen wirklichem Gehalte sogar über 288 Grän hinaussteigt. Der Grund hiervon ist ohne Zweifel in dem Umstande zu suchen, dass die Ausdehnung bei der Vereinigung von Silber und Kupfer erst mit einem grösseren Betrage des Kupfers erheblichen Einfluss gewinnt. (Pol. J. **224.** 565.)

M. M. P. Muir, Zur *volumetrischen Bestimmung des Wismuths.* (J. Chem. Soc. **31.** 1877. 658; C.-Bl. 1877. 313. 392.)

H. Marty, Ueber die *Auffindung der Salicylsäure.* Vor Kurzem (S. 535) wurde eine Notiz von Robinet über den Nachweis der Salicylsäure im Weine und Harne veröffentlicht. Dieses Verfahren beruht aber auf einer falschen Thatsache und dürfte zu zahlreichen Irrthümern leiten. R. sagt nämlich, dass es wichtig ist, bei dieser Probe darauf zu sehen, dass die Flüssigkeit immer einen Ueberschuss von Schwefelsäure enthält. Nun aber ist bekannt, dass die Färbung, welche bei Berührung von organischen Säuren und Eisenoxydsalzen entsteht, durch Zuführung einer Mineralsäure wieder verschwindet. Wie also sollte man in einer, überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit durch Eisenchlorid Salicylsäure nachweisen können? Es ist dem Vf. niemals gelungen. Dagegen gelingt der Nachweis dieser Säure im Weine wie im Harne leicht nach der von Yvon angegebenen Methode Die Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit einigen C.-C. Aether geschüttelt; der Aether nimmt die Salicylsäure auf und lässt sie bei freiwilliger Verdunstung auf einer schwachen Eisenchloridlösung zurück, indem sich ein stark violet gefärbter Ring bildet. (C. r. **85.** 92.)

Aug. Mayer, Versuche über den *Nachweis des Quecksilbers im Harne.* Die Schwierigkeit, Quecksilber im Harne nachzuweisen, beruht namentlich darauf, dass es unmöglich ist, auf nassem Wege die organischen Substanzen vollständig zu zerstören, schon geringe Menge derselben aber die Erkennung des Quecksilbers sehr stören. Vf. versuchte daher die Zerstörung der organischen Substanz durch Verkohlung und Verbrennung der sich bildenden empyreumatischen Dämpfe durch Kupferoxyd zu bewirken.

Die Versuchsanordnung war eine ähnliche, wie bei der organischen Elementaranalyse. Das Quecksilber sammelte sich in metallischer Form in der Vorlage an und wurde durch Bildung von Jodquecksilber constatirt. Es konnten auf diesem Wege noch 0,02 Milligramm zu 501 C.-C. Harn hinzugesetzt, nachgewiesen und grössere Mengen Sublimat bis auf einen Verlust von 8 bis 20 p. c. wieder erhalten werden, doch ist das Verfahren immer umständlich und schwierig. Vf. versuchte daher ein Verfahren, welches sich darauf gründet, dass aus Quecksilberchlorid haltigem Harne beim Eindampfen nach Zusatz von Alkali das Quecksilberchlorid mehr oder weniger vollständig entweicht, und zwar, wenn man den Harn mit Alkali und schwefligsaurem Natron versetzt, in Form von metallischem Quecksilber. Das entweichende Quecksilber wurde durch Glaswolle zurückgehalten, die mit salpetersaurem Silber imprägnirt und dann getrocknet war. Aus dieser wurde wiederum das Quecksilber durch Erhitzen ausgetrieben und gewogen. Es konnten so 70 bis 80 p. c. des zugesetzten Quecksilbers wieder gefunden und noch 0,1 bis 0,2 Milligrm. in je 1 Lit. Harn entdeckt werden. (Wien. med. Jahrb. 1877. 29; Med.-C.-Bl. **15.** 516.)

E. Ludwig, Eine neue Methode zum *Nachweise des Quecksilbers in thierischen Substanzen.* Das von dem Vf. empfohlene Verfahren beruht auf der Abscheidung des Quecksilbers durch metallisches Kupfer oder Zink in sehr fein vertheilter Form. Der Harn, 500 C.-C., wird mit 1—2 C.-C. Salzsäure angesäuert, bis 50—60° erwärmt und mit 5 Grm. des Metallpulvers versetzt und heftig umgerührt. Das Quecksilber schlägt sich schon im Laufe einer halben Minute darauf nieder; das Pulver wird dann abfiltrirt, gewaschen und bei 50 bis 60° getrocknet. — Beim Erhitzen destillirt das Quecksilber daraus ab. Gleichzeitig jedoch entstehen regelmässig theerartige Producte, welche gleichfalls, wie bei dem vorigen Verfahren durch Ueberleiten der Dämpfe über glühendes Kupferoxyd zerstört werden. Das Quecksilber wird in einem Capillarrohre aufgefangen und in diesem zur Constatirung in Jodquecksilber übergeführt. Aus Organen werden salzsaure Auszüge hergestellt und diese vor der Einwirkung des Kupferpulvers mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt und fast neutralisirt. Die Empfindlichkeit der Methode ist durch mehr als 100 Versuche festgestellt; es wurden z. B. wieder gefunden: 0,1 Milligrm. Sublimat in 500 C.-C. Harn;

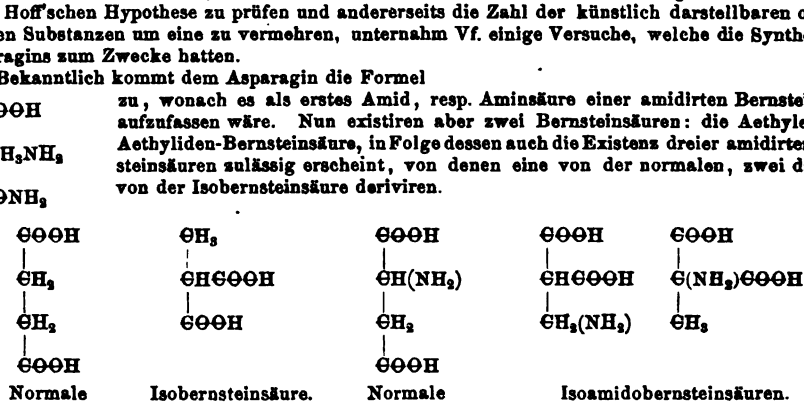
1 Milligrm. in 380 Leber, 800 Gehirn ½ Milligrm. in 420 Grm. Leber und in 510 Grm. Placenta. Bei innerlichem Gebrauche von Quecksilber, bei Einreibungen, sowie bei subcutanen Injectionen des von Bamberger empfohlenen Quecksilberalbuminates fand Vf. stets Quecksilber im Harn; ebenso wurde es auch in Leber und Unterschenkelknochen gefunden. (Wien. med. Jahrb. 1877. 143; Med. C.-Bl. 15. 517.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Succinimid und eine neue Bildungsweise der Fumarsäure, von Eug. Kisielinski. Um einerseits die Richtigkeit der Le Bel und van't Hoff'schen Hypothese zu prüfen und andererseits die Zahl der künstlich darstellbaren optisch-activen Substanzen um eine zu vermehren, unternahm Vf. einige Versuche, welche die Synthese des Asparagins zum Zwecke hatten.

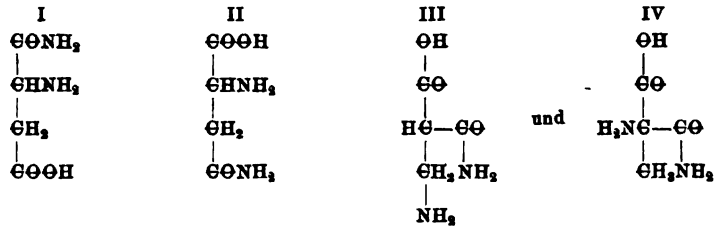
Bekanntlich kommt dem Asparagin die Formel

zu, wonach es als erstes Amid, resp. Aminsäure einer amidirten Bernsteinsäure aufzufassen wäre. Nun existiren aber zwei Bernsteinsäuren: die Aethylen- und Aethyliden-Bernsteinsäure, in Folge dessen auch die Existenz dreier amidirten Bernsteinsäuren zulässig erscheint, von denen eine von der normalen, zwei dagegen von der Isobernsteinsäure deriviren.



Normale Bernsteinsäure. Isobernsteinsäure. Normale Amidobernsteinsäure. Isoamidobernsteinsäuren.

Je nachdem nun in der normalen Amidobernsteinsäure ein mit der $CH(NH_2)$-Gruppe oder jenes mit der CH_2-Gruppe verbundenen Hydroxyl durch die Amidogruppe substituirt wird, müssen zwei isomere Asparagine entstehen, denen die Formeln I und II zukommen würden. In gleicher Weise würden von den beiden Amidobernsteinsäuren zwei Asparagine deriviren, denen die Formeln III und IV

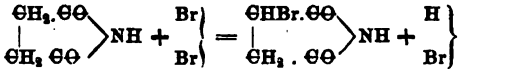


zuzuschreiben wären. Die beiden ersten Asparagine müssten der Le Bel und van't Hoff'schen Hypothese nach optisch activ, die beiden letzteren könnten möglicher Weise inactiv sein. Gelang es nun auf synthetischem Wege ein Asparagin darzustellen, so würde dadurch nicht blos das im Eingange gesteckte Ziel erlangt worden sein, sondern es bot sich auch die Aussicht, Näheres über die Structur des bisher bekannten Asparagins zu erfahren.

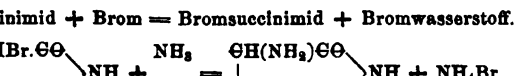
Zur Realisirung dieser Aufgabe wollte Vf. in erster Linie die Einwirkung von NH_3 auf die aus der normalen Bernsteinsäure zu erhaltende Monobrombernsteinsäure studiren. Versuche, die er zur Darstellung dieser letzteren durch Erhitzen von Bernsteinsäure und Brom bei Gegenwart von Wasser theils nach den Angaben Kekulé's, theils nach jenen von Carius anstellte, liessen ihn die Hoffnung aufgeben, auf diesem Wege das nöthige Material sich in hinreichender Menge beschaffen zu können. Auf Anrathen von Freund versuchte Vf. deshalb durch Einwirkung von Brom auf Succinimid ein Bromsuccinimid darzustellen.

Bekanntlich wird durch Einwirkung von $Ba(HO)_2$ auf Succinimid das Barytsalz der Succinaminsäure erhalten. — Würde es gelungen sein, in das Succinimid ein Atom Brom an Stelle eines Wasserstoffes einzuführen, und hierauf das Brom gegen den Ammoniakrest (NH_2) auszutauschen, so dürfte

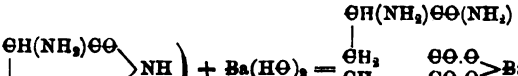
man, per analogiam schliessend, durch Einwirkung von Barythydrat auf das Amidosuccinimid eine Barytverbindung des Asparagins erwarten, etwa im Sinne folgender Gleichung:



Succinimid + Brom = Bromsuccinimid + Bromwasserstoff.



Bromsuccinimid + Ammoniak = Ammidosuccinimid + Bromammonium.



Amidosuccinimid. Barythydrat Amidosuccinaminsaurer Baryt.

Wenngleich Vf. weit entfernt ist, das gesteckte Ziel bisher erreicht zu haben, so will er dennoch mit der gegenwärtigen Publication vor die Oeffentlichkeit treten aus dem Grunde, weil er im Laufe seiner Versuche auf einige nicht uninteressante Thatsachen gestossen ist, die ihm der Veröffentlichung werth scheinen.

Einwirkung von Succinimid. — Das zu den Versuchen verwendete Succinimid war durch Destillation von bernsteinsaurem Ammonium auf bekannte Weise dargestellt, und wurde theils das unmittelbar erhaltene Destillat, insofern es nur den richtigen Schmelzpunkt zeigte verwendet, theils solches, das durch Umkrystallisiren aus Wasser zuvor gereinigt worden war. Anfänglich wurde nur Succinimid und Brom zu gleichen Moleculargewichten verwendet; da es jedoch den Anschein hatte, als wollte unter diesen Verhältnissen das Brom nicht einwirken, so wurde die Menge des letzteren vergrössert, so dass schliesslich auf 5 Grm. Succinimid 4 C.-C. = 12 Grm. Brom genommen wurden. Das Imid wurde mit Brom in zugeschmolzenen Glasröhren etwa 4—5 Stunden auf eine Temperatur von 130—145° im Luftbade erhitzt. Nach dieser Zeit war die Reaction in der Regel beendigt (es muss jedoch völlig trockenes Imid angewendet werden). Der Röhreninhalt stellte eine syrupdicke, mehr oder weniger gelb gefärbte Flüssigkeit vor, und beim Oeffnen war sehr bedeutender Druck bemerkbar. Nachdem der grösste Theil des entstandenen HBr entwichen und schliesslich noch durch gelindes Erwärmen der Röhren soweit wie möglich vertrieben worden war, wurde der Röhreninhalt mit warmem Wasser verdünnt, in einen Kolben entleert und zuletzt mit möglichst wenig Wasser nachgespült. Da in einigen Röhren etwas Brom im Ueberschusse geblieben war, so wurde der Inhalt des Kolbens zur Verjagung des Broms einige Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten war er zu einem Krystallbrei geworden, worauf das noch Flüssige mittels der Saugpumpe von den Krystallen getrennt wurde. Die Krystalle wurden nun mit Wasser in der Siedehitze behandelt, wobei sie bis auf einen geringen Theil in Lösung gingen.

Der in heissem Wasser unlösliche Rückstand wurde in 95 p. c. Weingeist unter Erwärmen gelöst, mit Thierkohle entfärbt und so als ein schwachgelblich gefärbter in kleinen anscheinend rhombischen Säulen krystallisirender Körper von 225° Schmelzpunkt erhalten. Er ist in Wasser nicht, in Aether und Eisessig nur schwer, dagegen in warmem Weingeist ziemlich leicht löslich. Einer Brom- und Stickstoffbestimmung nach zu urtheilen, stellt derselbe $C_2H_2Br_2<^{CO}_{CO}NH$, *Dibromsuccinimid* vor.

Die von dem eben beschriebenen Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Erkalten ein Krystallpulver ab. Dieses wurde von der Mutterlauge getrennt und diese letztere mit der vorerwähnten vereinigt. Da das ausgeschiedene Krystallpulver sich als keine einheitliche Substanz erwies und beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser anscheinend eine Zerlegung erfuhr, so wurde es nach dem Trocknen wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis es schliesslich als ein schwach gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 150—152° erhalten wurde. Dieses krystallisirt dann aus heissem Wasser in feinen glänzenden Tafeln. Dasselbe ist in Aether, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Das Hantiren mit der völlig trockenen Substanz ist insofern unangenehm, als dadurch die Schleimhäute der Nase bedeutend afficirt werden. Einer Brom- und Stickstoffbestimmung zufolge glaubte Vf. es mit dem gesuchten Monobromsuccinimid zu thun zu haben und unterwarf dasselbe in Folge dessen der Einwirkung von Ammoniak. Der hierbei erhaltene Körper, auf den er später zurückkommen wird, liess sich jedoch mit der Annahme eines Bromsuccinimides nicht gut in Einklang bringen und deshalb wurde in dem vermeintlichen Bromsuccinimid auch der C und H bestimmt. Die hierbei für H gefundenen Zahlen im Zusammenhang mit der für das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf den fraglichen Körper

gefundenen Zusammensetzung zwingen zu der Annahme, dass derselbe nicht das gesuchte Bromsuccinimid, sondern *Bromfumarimid* $C_4H_2BrNO_2$ vorstellt.

Die verhältnissmässig geringe Ausbeute an diesem Körper lässt die Vermuthung zu, dass derselbe in Folge einer Nebenreaction entstanden ist, bedingt durch überschüssig vorhandenes Brom, möglicherweise aus zuvor gebildetem Bromsuccinimid im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CHBr.CO \\ CH.\ \ CO \end{matrix}\!\!>NH + \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix} = \begin{matrix} CBr.CO \\ CH.CO \end{matrix}\!\!>NH + 2\,HBr.$$

Da bei dem vorerwähnten Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol die ursprünglich vorhandene Quantität der Substanz ziemlich zusammenschrumpfte, so musste angenommen werden, dass ein in Alkohol leichter löslicher Körper, aller Wahrscheinlichkeit nach das gesuchte Bromsuccinimid, in die alkoholischen Mutterlaugen übergegangen war. Es wurden dieselben eingeengt und in der That Krystallisationen von geringerem Schmelzpunkte (105—120) gewonnen. Leider gelang es bisher nicht, diesen Körper in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten.

Einwirkung von Ammoniak auf Monobromfumarimid. Wie bereits erwähnt, wurde das oben besprochene Bromfumarimid anfänglich für Bromsuccinimid gehalten, u. in Folge dessen der Einwirkung von NH_3 unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde es mit wässerigem, später mit alkoholischem Ammoniak erhitzt. In beiden Fällen resultirten wenig erquickliche, dunkelgefärbte Massen, welche keine Aussicht boten, eine zur Analyse geeignete Substanz zu liefern. Ein besseres Resultat erzielte man jedoch, als das Bromfumarimid mit der 3—4fachen Menge 95 p. c. Weingeist gemischt in eine Kältemischung gestellt, und hierauf so lange trockenes Ammoniakgas hineingeleitet wurde, bis dieses letztere schwach vorwaltete. In dem Maasse als das NH_3 zugeleitet wurde, ging das Imid in Lösung, die dabei eine nur schwachgelbe Farbe annahm. Als hierauf die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten überlassen wurde, schieden sich, neben einer verhältnissmässig geringen Menge gelb bis gelbroth gefärbter Flocken, farblose durchsichtige, gut ausgebildete säulenförmige Krystalle ab. Diese letzteren wurden mit etwas Alkohol abgespült, zwischen Fliesspapier getrocknet, zerrieben und in Wasser ohne Erwärmen gelöst, hierauf über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Der in dieser Weise erhaltene Körper stellt farblose in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle vor, ist in absolutem Alkohol äusserst wenig, in Aether gar nicht löslich. Ziemlich leicht hingegen in 75 procentigem Weingeiste. Versucht man die wässerige Lösung desselben durch Eindampfen in der Wärme zu concentriren, so erfährt er theilweise Zersetzung, indem dabei die Flüssigkeit gelbroth gefärbt wird. Im trockenen Zustande auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt der Körper, bläht sich unter Entwickelung von HBr auf und lässt schliesslich eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle zurück. In einem Capillarröhrchen erhitzt, schmolz er zwischen 168—175°. Den citirten Analysen nach zu urtheilen, stellt der Körper das *Amid einer Bromfumarsäure* vor, und wäre somit durch Addition von einem Molekül Ammoniak zu einem Molekül Bromfumarimid entstanden nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CBrCO \\ CH.CO \end{matrix}\!\!>NH + NH_3 = \begin{matrix} CBr.CONH_2 \\ CH.CONH_2 \end{matrix}$$

Bromfumarimid. Bromfumaramid.

Als die am Eingange erwähnten stark sauren Mutterlaugen durch Eindampfen concentrirt wurden, erstarrten dieselben nach dem Abkühlen ebenfalls zu einem Krystallbreie. Die ausgeschiedenen farrenkrautartig aneinander gehäuften Krystalle erwiesen sich jedoch nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser als völlig brom- und stickstofffrei, waren in kaltem Wasser sehr wenig löslich und hatten einen angenehmen sauren Geschmack. Der Verbrennung unterworfen gaben sie für C und H Zahlen, die der *Fumarsäure* entsprechen. Die Identität mit Fumarsäure wurde ausserdem durch Darstellung des für die Fumarsäure charakteristischen Silber- und Ammoniumsalzes, sowie durch Ueberführung in die isomere Maleïnsäure, endlich durch Darstellung und Analyse der Dibrombernsteinsäure und eine Löslichkeitsbestimmung festgestellt.

Die Darstellung der Dibrombernsteinsäure wurde in der Weise ausgeführt, dass die fragliche Substanz mit Brom zu gleichen Moleculargewichten nebst einer hinreichenden Menge Wassers in ein Glasrohr eingeschmolzen und kurze Zeit im Wasserbade erhitzt wurden. Das Brom verschwand dabei vollständig und die gewonnene Dibrombernsteinsäure gab bei der Analyse 57,5 p. c. Br, während die Formel 57,9 p. c. verlangt.

Die Löslichkeit seiner Fumarsäure bestimmte Vf. nach der Methode Mayer's und fand sie für die Temperatur von 22° C. wie 1 zu 192. Die verhältnissmässig reiche Ausbeute an Fumarsäure erklärt er sich in der Weise, dass durch die Einwirkung des Wassers der grösste Theil des Bromsuccinimides im Sinne folgender Gleichung Zerlegung erlitt.

$$\begin{matrix} CHBr\,.\,CO \\ CH_2\ \ .\,CO \end{matrix}\!\!>NH + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH\,.\,COOH \\ CH\,.\,COOH \end{matrix} + NH_4Br,$$

wodurch dann auch der Umstand, dass in der angegebenen Weise das Bromsuccinimid nicht erhalten werden konnte, einige Erklärung findet.

Die obige Zerlegungsgleichung findet ihre Bestätigung darin, dass in den Mutterlaugen der Fumarsäure sich auch wirklich eine grosse Menge Bromammonium vorfindet.

Wenngleich für den vorliegenden Zweck das Auftreten der Fumarsäure gerade nicht von Vortheil war, so ist es dennoch nicht ohne Interesse, indem dadurch ein neuer directer Uebergang von der Bernsteinsäure zu jener der Fumarsäure-Reihe geboten wird, welcher, wenn die Reaction sich verallgemeinern lässt, eine Ergänzung dieser letzteren in Aussicht stellt. Versuche in dieser Richtung sind bereits im hiesigen Laboratorium angebahnt. (Sitzungsber. der Wiener Akad. **74**. 2. Abtheil. 561.)

Ueber galvanisches Vergolden mittels Blutlaugensalz; von Ed. Ebermayer. Wenn man gezwungen ist, viel mit heissen Cyankalium-haltigen Bädern zu arbeiten, so empfindet der Eine mehr, der Andere weniger den schädlichen Einfluss derselben auf seine Gesundheit. Man hat daher schon lange dahin getrachtet, das gefährliche Cyankalium ganz auszuschliessen; am leichtesten lässt es sich noch bei der galvanischen Vergoldung vermeiden, wie nachfolgende vom Vf. angestellte Versuche zeigen.

1. *Bad.* Nachdem Vf. die verschiedensten vorhandenen Vorschriften geprüft hat, bereitet er sein Bad auf folgende Weise: 100 Grm. Gold werden in Salpetersalzsäure gelöst, abgedampft, bis alle überschüssige Säure verjagt ist, und die Goldlösung auf 1 Lit. verdünnt. In einen emaillirten eisernen Topf oder eine Schale, die etwa 4 Lit. fasst, bringt man 300 Grm. gelbes Blutlaugensalz, 100 Grm. kohlensaures Kali und 50 Grm. Salmiak, füllt den Topf mit Wasser so weit, dass die Flüssigkeit beim späterenKochen nicht überlaufen kann, erwärmt, bis Alles gelöst ist und die Flüssigkeit 30 bis 40° hat. Zu dieser erwärmten Flüssigkeit fügt man dann 200 C.-C. der obigen Goldlösung, enthaltend 20 Grm. Gold. Das Eingiessen ist langsam vorzunehmen, weil ein Aufbrausen erfolgt; die ganze Flüssigkeit färbt sich blau, herrührend entweder von fein zertheiltem Golde oder, was wahrscheinlicher ist, von löslichen blauen Cyanverbindungen. Dann setzt man wieder aufs Feuer und lässt 20 bis 30 Minuten kochen; die blaue Farbe verschwindet und Eisenoxyd wird ausgeschieden. Nach dem völligen Erkalten wird filtrirt und die Vergoldungsflüssigkeit auf 5 Lit. gebracht. Das Bad leitet schlecht und scheidet beim Gebrauche fortwährend an den Anoden Eisenoxyd aus. Um das Bad leitender zu machen und das Ausscheiden von Eisenoxyd zu vermeiden, fügt man kleine Mengen von Cyankalium hinzu, die das Eisenoxyd wieder auflösen und in gelbes Blutlaugensalz verwandeln. Es darf jedoch selbst beim Erwärmen kein Geruch nach Blausäure auftreten. Wenn das Bad keine schöne Vergoldung mehr liefert, was gewöhnlich eintritt, wenn 0,4 des Goldes niedergeschlagen ist, so fügt man wieder 200 C.-C. der Goldlösung hinzu und verfährt ebenso wie bei der Herstellung des Bades. Auf diese Weise kann man das Bad 3 bis 4 Mal erneuern, ohne neue Salze hinzuzufügen. Erst bei späteren Erneuerungen fügt man 0,1 Theil obiger Salze, also 30 Grm. Blutlaugensalz, 10 Grm. kohlensaures Kali und 5 Grm. Salmiak hinzu. Die Erneuerungen kann man so lange fortsetzen, als man noch eine schöne Vergoldung erhält. Aus unbrauchbaren Vergoldungsflüssigkeiten gewinnt Vf. das Gold vollkommen durch den galvanischen Strom wieder. Zu dem Zwecke hängt man eine grosse blanke Kupferplatte, etwa 40 bis 50 Cubikmtr. lang und 8—10 Cmtr. breit, an den Zinkpol in das Bad ein. Die Platte muss vollkommen untertauchen, oder sie muss gewendet werden. Es treten nämlich immer oberhalb der Flüssigkeit an der Kupferplatte störend wirkende Kupferverbindungen auf. Wenn die Platte aber ganz untertaucht, können sie nicht auftreten, ebenso, wenn zuerst der eine Theil der Platte vergoldet ist. Oefteres Wenden der Platte ist schon deshalb zu empfehlen, weil sich immer entgegengesetzt den Aufhängungsstellen eine grössere Menge Gold niederschlägt. Damit das von der Platte abfallende Gold sich nicht mit Unreinigkeiten, Eisenoxyd des Bades, mengt, ist es nothwendig, das Bad vor dem Entgolden zu filtriren. Das Entgolden wird kalt vorgenommen und muss dabei das Bad fortwährend durch Cyankalium leitend erhalten werden. Anfänglich wird das Gold hellbraun niedergeschlagen, dann aber dunkelbraun. Wenn man merkt, dass das Bad nahezu erschöpft ist, so probirt man mit eingehängten kleineren blanken Kuperstreifen und lässt den Strom so lange wirken, als noch Veränderungen auf dem Kupferbleche vor sich gehen. Die letzten Niederschläge haben eine solche schmutzige Farbe, dass man sie nicht mehr als Gold erkennen würde. Erst wenn alle Metalle niedergeschlagen sind, wird das gelbe Blutlaugensalz zersetzt und Berlinerblau abgeschieden. Dann unterbricht man den Strom, lässt das pulverförmig an der Platte hängende Gold ins Bad fallen, giesst die darüberstehende Flüssigkeit behutsam ab und wäscht aus. Das Berlinerblau, als viel leichter wie Gold, geht mit dem Waschwasser fort. Von der Kupferplatte wird hierauf das daran hängende Gold abgeschabt. Wenn auch noch etwas Gold an der Kupferplatte hängen bleibt, so ist dies kein Verlust, weil man immer dieselbe Goldplatte zum Entgolden nehmen kann. Zur Scheidung des unreinen Goldes schickt man es an eine Münze oder eine Scheideanstalt. Wenn sich gebrauchte Goldbäder in grosser Menge ansammeln, so ist das Abdampfen vorzuziehen.

2. *Vergolden.* Das oben beschriebene Bad benutzt Vf. hauptsächlich zum Vergolden der sogen. leonischen Drähte und Gespinnste. Diese Drähte sind versilberte Kupferdrähte und müssen so stark vergoldet werden, dass sie noch weiter gezogen oder plattgedrückt (geplättet) werden können. Aus den stärkeren Drähten werden auch Flitter geschlagen. Die Drähte werden zuerst spiralförmig aufgewickelt, die Spirale der Länge nach aufgeschnitten, wodurch sie in kleine Ringe zerfällt, welche dann mit einem polirten Hammer auf einem Ambos platt geschlagen werden; dadurch entstehen

dünne Blättlein mit einem Loche in der Mitte, die Flindern oder Flittern. Wenn ein galvanisch vergoldeter Draht so stark angestrengt werden kann, dass das Gold sich gleichmässig mit dem Kupfer ausdehnt, so ist dies gewiss ein Zeichen einer haltbaren Vergoldung. Eine solche gut ausgeführte galvanische Vergoldung kommt der Feuervergoldung vollkommen gleich und hat als Vorzug die grössere Billigkeit. Bei der Feuervergoldung nämlich bildet sich immer zwischen der Goldoberfläche und dem Kupferkerne eine goldhaltige Silberschicht. Bei der galvanischen Vergoldung dagegen sitzt das Gold unmittelbar auf dem versilberten Kupfer auf. Die galvanische Vergoldung ist nur deshalb so sehr in Misscredit gekommen, weil man mit sehr kleinen Goldmengen grosse Oberflächen vergolden kann, welche anfänglich eine recht schöne Goldfarbe haben, sich aber bald abnutzen. Wenn Gespinnste, d. h. Baumwoll- oder Seidenfäden, welche spiralförmig mit ausgeplättetem Silberdrahte (Plätt) umwunden sind, vergoldet werden, so wird nur die obere Seite des Plätts vergoldet, die auf dem Faden aufliegende Seite dagegen nicht. Es ist daher einleuchtend, dass man beim Vergolden der Gespinnste nur die Hälfte des Goldes braucht. Man kann aber auf die Gespinnste keine so starke Vergoldung bringen als auf Draht, der noch ausgeplättet wird, weil sonst der Glanz darunter leidet; dagegen kann man immer noch eine so hochgelbe Farbe geben, wie man sie nur bei Anwendung von sehr stark vergoldetem Plätt erreichen kann. Mit der halben Goldmenge lässt sich wenigstens die Farbe einer drei- bis vierfach so hohen Vergoldung herstellen, als wenn man vergoldeten Plätt anwendet. Die Vergoldung selbst wird in der Weise ausgeführt, dass die Drähte durch das Goldbad laufen; durch die Ziehvorrichtung kann jede gewünschte Schnelligkeit erzielt werden. Das Goldbad wird auf 40 bis 50° erwärmt angewendet. Als Anoden verwendet Vf. Goldbleche, und sind dieselben durch Cyankalium stets blank zu erhalten. Er arbeitet mit sechs 20 Cmtr. hohen Bunsen'schen Elementen, die durch spiralförmige Kupferdrähte mit einander verbunden sind.

3. *Ueber die Farbe und Menge des niedergeschlagenen Goldes.* Nirgends kann man die Stärke und Farbe der Vergoldung so gut beobachten als beim Vergolden von Drähten, weil man die Drähte mit jeder beliebigen Schnelligkeit durch das Bad ziehen und die gleiche Vergoldung so oft wiederholen kann, als man will. Wendet man die Vergoldung kalt an, so erzielt man eine helle Vergoldung und unter sonst gleichen Umständen bei erwärmter Lösung eine dunklere Vergoldung. Die hellere Vergoldung ist dadurch bedingt, dass die Goldschicht eine schwächere ist. Bei eingeschalteter Magnetnadel erhält man unter gleichen Umständen beim erwärmten Bad einen grösseren Ausschlag als beim kalten. Daraus folgt, da beim warmen Bad das niedergeschlagene Gold hochgelber ist als beim kalten, dass die Farbe des Goldes bedingt ist durch dessen grössere Menge. Dies kann auch noch auf eine andere Weise bewiesen werden. Lässt man Silberdraht bei einem schwachen Strome durch ein kaltes Bad laufen, so wird der Draht beim ersten Durchlaufen grün, das zweite Mal gelblich grün, dann hellgelb, und durch fortgesetztes Durchlaufen erhält man endlich eine hochgelbe Vergoldung. Wendet man unter gleichen Umständen eine erwärmte Lösung an, so erreicht man die hochgelbe Vergoldung viel schneller. Wendet man ferner eine kleine Anode an, oder hängt eine grosse Anode nur wenig ins Bad, so erhält man eine helle Vergoldung. Nimmt man aber eine grosse Anode, oder hängt sie tiefer ins Bad, so entsteht eine hochgelbe Vergoldung. Die Magnetnadel wird in letzterem Falle aber auch mehr abgelenkt als im ersteren Falle. Aus diesen Beobachtungen folgt für die Vergoldung von Drähten, um in einer bestimmten Zeit möglichst viel zu leisten: Anwendung eines starken Stromes und von Anoden mit grosser Oberfläche, ferner Erwärmung des Bades. Man soll aber nicht glauben, dass eine hochgelbe Vergoldung schon eine dauerhafte ist. Erst wenn man sich überzeugt hat, dass hochgelb vergoldete Drähte das Ziehen und Ausplätten aushalten, ist man sicher, dass genug Gold niedergeschlagen ist. Heller wird das Gold immer; bei zu schwacher Vergoldung verschwindet es aber oft ganz. Hat das Gold aber die reine Goldfarbe erreicht, so wird es nicht mehr dunkler, wenn auch die Vergoldung weiter fortgesetzt wird; es kann deshalb durch Ansehen nicht beurtheilt werden, wie stark die Vergoldung ist. Eine grosse Reihe von Versuchen, die Vf. anstellte, ob aus der Abnahme der Goldanoden auf die Menge des niedergeschlagenen Goldes geschlossen werden kann, ergaben die entgegengesetzten Resultate, und er kam zu dem Schlusse, dass in einem Goldbade, welches viel Gold enthält, wenig von den Anoden gelöst wird, dass aber, wenn das Goldbad ärmer an Gold wird, die Anoden stärker angegriffen werden. Man kann daher, wenn man die Bäder immer goldreich hält, die Goldanoden ganz entbehren und blos mit Platinanoden arbeiten. Da man aus der Goldabnahme der Goldanoden keinen Schluss auf die niedergeschlagene Goldmenge machen kann, so bestimmt man die Goldmenge aus der Ablenkung der Magnetnadel auf schon bekannte Weise. (Pol. J. **224**. 631.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 39. **Chemisches Central-Blatt.** 26. September 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Grassmann, Ueber die *physikalische Natur der Sprachlaute.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 606.)

A. Wüllner, Ueber die *spec. Wärme des Wassers* nach Versuchen von W. v. MÜNCHHAUSEN. (Ann Phys. Chem. [N. F.] **1.** 592.)

H. Herwig, Ueber die sogen. *Unipolarität der Flammenleitung* und über wirklich *unipolare elektrische Erscheinungen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 516.)

Fr. Exner, Ueber die *Diffusion der Dämpfe durch Flüssigkeitslamellen.* (Sitzungsb. d. Wien. Akad. **75.** 2. Abth. 263; C.-Bl. 1877. 273.)

L. Boltzmann, Bemerkungen über einige *Probleme der mechanischen Wärmetheorie.* (Sitzungsb. d. Wien. Akad. **75.** 2. Abth. 62; C.-Bl. 1877. 193.)

J. Loschmidt, Ueber den *Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systemes von Körpern* mit Rücksicht auf die Schwerkraft. III. (Sitzungsb. der Wien. Akad. **75.** 2. Abth. 287; C.-Bl. 1877. 273.)

R. Wolf, Zur Geschichte der *Erfindung des Fernrohres.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 478.)

2. Allgemeine Chemie.

Ad. Baeyer, Ueber *Regelmässigkeiten im Schmelzpunkte homologer Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1286.)

Berthelot, *Fixation von Stickstoff durch organische Substanzen und Bildung von Ozon* unter dem Einflusse schwacher elektrischer Entladungen. Vf. hat die Versuche über die Einwirkung der gespannten Elektricität auf Gasgemenge (S. 43) fortgesetzt, doch mit der Modification, dass er bei seinem Apparate die Metalllegirungen vermied, da diese eine eigenthümliche Wirkung ausüben. Der Apparat bestand aus zwei ineinander geschobenen Glasröhren, welche an ihrem oberen Ende zusammengeschmolzen waren. Die innere Röhre war oben offen u. mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, die äussere war ganz geschlossen u. tauchte in eine dritte Röhre, die ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war. Der Raum zwischen beiden war zuvor mit den betreffenden Gemengen durch zwei Tubulaturen gefüllt worden, welche man nachher zuschmolz. Die Flüssigkeit der inneren Röhre wurde mit dem positiven und die der äusseren mit dem negativen Pole verbunden. So übernahmen die beiden Flüssigkeiten die Rollen der Belegungen. Auf diese Weise wurde von Neuem die Bildung von Ozon, sowie die Fixation von Stickstoff durch organische Substanzen in bestimmter Weise dargethan. Vf. knüpft hieran einige Betrachtungen über die Bedeutung dieser Versuche für die Auffassung agriculturchemischer Vorgänge. (C. r. **85.** 173.)

3. Anorganische Chemie.

G. Lemoine, *Einwirkung des Lichtes auf die Jodwasserstoffsäure.* Jod und Wasserstoff wurden in Röhren eingeschmolzen und mehrere Monate lang der Wirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt. Es war nach dieser Zeit eine kleine Menge Wasserstoff verschwunden (bei einem Versuche wurden statt 210,3 C.-C. 209,8 C.-C. H wiedergefunden). Wasserstoff und Jod verbinden sich also nicht direct unter dem Einflusse des Lichtes. Gasförmige trockne Jodwasserstoffsäure lässt sich in absoluter Dunkelheit Jahre lang unverändert aufbewahren, vorausgesetzt, dass sie rein und frei von Luft ist. Das Licht aber bewirkt Zersetzung, welche sich alsbald durch Abscheidung von Jod merklich macht; dieselbe ist selbst in vollem Sonnenlichte äusserst langsam. Da Jod und Wasserstoff in freiem Zustande im Lichte nicht aufeinander einwirken, so darf man annehmen, dass die Zersetzung keine Grenze hat. Wässerige Jodwasserstoffsäure wird durch das Licht nicht verändert, bei Gegenwart von freiem Sauerstoffe oder Luft aber tritt langsame Zersetzung ein sowohl im Lichte als in der Dunkelheit. — Es ist bemerkenswerth, dass das Licht in der Zerstörung des Moleküles der Jodwasserstoffsäure eine grössere Wirksamkeit entfaltet als die Wärme. In der That konnten durch eine vierwöchentliche Insolation 80 p. c. Jodwasserstoffgas zersetzt werden, während durch gleich langes Erhitzen auf 265° nur 2 p. c. und auf 440° nur 20 p. c. zersetzt wurden. Diese Differenz in der Wirkung des Lichtes u. der Wärme steht mit den folgenden Thatsachen im Einklange: 1. die Zersetzung unter dem Einflusse des Lichtes ist nicht durch umgekehrte Reaction begrenzt, weil Jod und Wasserstoff in der Kälte nicht aufeinander einwirken. Erhitzt man dagegen Jodwasserstoffsäure, so treten zwei reciproke Reactionen auf, von denen die eine das Molekül zerstört, während die andere es wieder zu bilden strebt. Die Zersetzung muss deshalb eine begrenzte sein. 2. Die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure in Wasserstoff und festes Jod, wie solche in der Kälte Statt findet, entwickelt eine gewisse Wärmemenge (ca. 6400 Cal. für das Aequivalent nach Berthelot); die Zersetzung in gasförmiges Jod und Wasserstoff dagegen, welche von 265 bis 440° erfolgt, entspricht nur einer sehr schwachen Wärmetönung. — Man begegnet hier wiederum einer Regelmässigkeit in den Eigenschaften der natürlichen Familie des Chlors, Broms und Jods. Chlor und Wasserstoff verbinden sich rasch unter dem Einflusse des Lichtes; Chlorwasserstoff zersetzt sich darin nicht; die Dissociation durch Wärme ist kaum wahrnehmbar. Jod und Wasserstoff verbinden sich nicht im Lichte. Jodwasserstoff zersetzt sich darin leicht. Die Dissociation unter dem Einflusse der Wärme beginnt bei ziemlich niedriger Temperatur und steigt mit der Zunahme derselben. (C. r. **85**. 145.)

Fr. Stolba, Ueber das *krystallisirte Kieselfluorzink.* Man erhält diese schöne Verbindung leicht und bequem durch Einwirkung von Kieselflusssäure auf gewöhnliches Zink, welches derselben eine grosse Oberfläche bietet, z. B. in Form von Blechabschnitzeln oder Pulver. Es empfiehlt sich die Kieselflusssäure auf das Zink in der Wärme einwirken zu lassen, damit während der Auflösung gleichzeitig eine Concentration Statt findet und ferner weil bei einem Arsengehalte (der Kieselflusssäure oder des Zinkes) das entweichende Wasserstoffgas Arsenwasserstoff enthalten könnte, zur Auflösung einen passenden Ort zu wählen. Man dampft über dem überschüssigen Zinke allmälig bis zum Eintreten eines Salzhäutchens ein, und filtrirt die heisse Flüssigkeit ab, wobei dieselbe beim Erkalten reichlich Krystalle absetzt. Man trennt diese von der Mutterlauge möglichst vollständig, löst in der gerade nothwendigen Menge heissen Wassers auf und erhält schon in diesem zweiten Anschusse ein Salz von grosser Reinheit, welches durch eine dritte Krystallisation in der Regel chemisch rein erhalten werden kann. Die Mutterlaugen werden durch wiederholtes Eindampfen und Krystallisiren weiter verarbeitet. Hat man in ähnlicher Art eine reine Lösung dieser Verbindung erzielt, so kann man dieselbe kalt oder warm gesättigt und durch hochgradigen Weingeist fällen, den man so lange zusetzt, als sich noch etwas abscheidet. Das Kieselfluorzink ist nämlich in starkem Weingeiste nahezu unlöslich. Will man recht grosse Krystalle erzielen, so lasse man die Auflösung am besten in Platin- oder paraffinirten Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur an einem ammoniakfreien Orte verdunsten. Kommt die Auflösung nämlich mit Ammoniak in Berührung, so trübt sich dieselbe durch eine Ausscheidung von Zinksilicat und die Krystalle werden trübe, erlangen dabei aber eine schöne Fluorescenz. Das reine Kieselfluorzink bildet wie bereits Marignac nachgewiesen hat, schöne Krystalle des hexagonalen Krystallsystems. Dieselben sind zumeist nach der Längendimension entwickelt, und man erhielt zolllange Säulen, wenn grössere Mengen aus warmer oder heisser Lösung krystallisiren, während man beim freiwilligen Krystallisiren solche erhält, bei denen die Dimension nach der Breite nicht in dem Grade zurücktritt. Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig und verwittern an trockener Luft sehr langsam, wie auch solche über concentrirter Schwefelsäure wochenlang aufbewahrte Krystalle nur an einzelnen Stellen verwittert waren. Die Dichte des feinzerriebenen Salzes wurde mittels Petroleum bestimmt, wobei die Vertreibung der äusserst hartnäckig anhaftenden Luftblasen nur mittels wiederholter Anwendung der Luftpumpe gelang. So ergab sich die Dichte in 2 Ver-

suchen zu 2,121—2,1448 (17½°C.), während Torsoe solche zu 2,104 gefunden hat. Die Dichte der bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen gesättigten Lösung wurde in mehreren Versuchen im Mittel zu 1,4573 (17,5°C.) ermittelt, und enthielt diese Lösung in 100 Thln. 5[illegible],43 Thle. krystallisirtes Salz. Hiernach löst sich 1 Thl. dieser Verbindung bei 17½°C. in 0.804 Thln. Wassers auf, und gehört demnach zu den leichtlöslichen Salzen. Der Umstand, dass eine heiss gesättigte Auflösung Krystalle beim Erkalten ausscheidet, weist auf eine noch grössere Löslichkeit in der Wärme hin, und wurde dieselbe durch 4 nahestimmende Versuche bestimmt, wobei ein eigenthümlicher Apparat seine Anwendung fand und als Filtrirsubstanz comprimirte Baumwolle und Glaswolle verwendet wurden. Diese Versuche ergaben, dass die kochende Auflösung in 100 Thln. 64,99 Thle. krystallisirtes Kieselfluorzink enthält, und dass sich demnach bei dem Siedepunkte der heissgesättigten Kieselfluorzinklösung 1 Thl. des Salzes in 0,538 Thln. Wassers auflöst Eine heiss gesättigte Lösung schleudert beim Verdampfen, selbst wenn solches im Wasserbade erfolgt, fortwährend Salztheilchen ab, so dass man hierbei Verlust erleidet, und den Gehalt einer Lösung durch Verdampfen bei höherer Temperatur nicht bestimmen kann. Die Zusammensetzung des Salzes wird durch die Formel $ZnFl_2,SiFl_4 + 6\frac{1}{2}H_2O$ ausgedrückt. Lässt man auf die Auflösung gewogener Quantitäten dieser Verbindung bei Siedhitze titrirte Natronlauge bei Gegenwart von Lackmustinctur einwirken, so findet man, dass die über dem violetten Niederschlage von durch Lackmusfarbstoff gefärbtem Zinkoxyde stehende Flüssigkeit erst dann alkalisch zu reagiren beginnt, wenn die der Gleichung

$$ZnFl_2,SiFl_4 + 6(NaHO) = Zn(HO)_2 + 6(NaFl) + Si(OH)_4$$

entsprechende Zersetzung Statt gefunden hat, und kann man hiernach diese Verbindung direct titriren, was allerdings einige Uebung erfordert. Für 1 C.-C. Normallauge nach Mohr berechnet sich der Factor zu 0,05394 bezüglich der krystallisirten Verbindung. Man kann übrigens auch die Verbindung mit Kaliumsalzen, z. B. essigsaurem oder salpetersaurem Kalium, umsetzen, und das gebildete Fluorkalium titriren In diesem Falle berechnet sich für 1 C C. Normallauge bezüglich des krystallisirten Salzes der Factor 0,08091. Wegen der Höhe dieser Zahl ist es nothwendig, neben einer recht empfindlichen Lackmustinctur eine schwächere Lauge anzuwenden; Vf. arbeitet zumeist mit einer etwa ⅛ normalen, die dann auf normal reducirt wurde. (Böhm. Ges. d. W. 1877; vom Vf. mitgetheilt.)

4. Organische Chemie.

Friedel und **Crafts**, *Einwirkung von Chlormetallen auf organische Chloride und Kohlenwasserstoffe.* Als Forts. ihrer Versuche (vergl. S. 550) theilen die Vff. Folgendes mit: Chloroform und Vierfach-Chlorkohlenstoff reagiren leicht in der Kälte auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium und geben Triphenyl- und Tetraphenylmethan. Letzteres ist ein in kleinen klinorhombischen Prismen krystallisirender Körper, schmilzt bei 96° und ist löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Brom- und Jodaluminium bewirken analoge Umsetzungen. Es entwickelt sich hierbei Bromwasserstoff. Dieser Umstand spricht für die Annahme (a. a. O.), dass die Metallverbindung zunächst auf den Kohlenwasserstoff einwirkt unter Entwickelung von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, worauf sich eine Verbindung zwischen dem Reste des Chlorides, Bromides oder Jodides und dem des Kohlenwasserstoffes unter Austritt von H bildet; auf diese letztere Verbindung wirkt dann das organische Chlorid, indem sich Chloraluminum regenerirt oder ein Chlorobromid bildet etc. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28.** 50.)

A. Gautier, Ueber *Glycerinderivate.* Bezüglich der Notiz von Prud'homme (S. 615) erinnert Vf. daran, dass es ihm schon früher gelungen sei, das Glycerin vollständig in Producte der aromatischen Reihe zu verwandeln, unter denen man ausser sehr kohlenstoffreichen Verbindungen, mit deren Studium er noch beschäftigt ist, Phenol und Benzoylhydrür bestimmt habe unterscheiden können. Diese eigenthümliche Umwandlung erfolgt durch Behandlung des Glycerins mit Schwefelsäure, wodurch ihm Wasser und Wasserstoff entzogen werden. Die Entwässerung der Körper der fetten Reihe, ihre Oxydation unter Wasserstoffaustritt und das Entweichen von Chlorwasserstoffgas bilden nach dem Vf. das Charakteristische der allgemeinen Methoden, durch welche man aus der gesättigten Reihe in die aromatische übergeht. Unter den Producten, welche man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Glycerin erhält, findet sich auch eine neue Säure, die *Disulphoglycerinsäure*, analog der Sulphoglycerinsäure von Pelouze, deren Analyse zu der Formel $C_3H_5(SO_4H)_2OH$ führt. Ihre Salze sind mit Ausnahme des Kalisalzes unkrystallisirbar; letzteres ist löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, schmeckt schwach süsslich u. zugleich bitter und krystallisirt in weissen Warzen. Dieses Salz giebt beim Erhitzen auf 180° Akrolein und aromatische Producte. Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28.** 98.)

M. Nencki, Ueber die Einwirkung der *Monochloressigsäure auf Sulphocyansäure und ihre Salze.* Rhodanammonium und Chloressigsäure reagiren bei gelindem Erwärmen heftig aufeinander und geben einen Körper von der Zusammensetzung $C_3H_3NS_2O$, welchen Vf. *Rhodaninsäure* nennt. Diese ist krystallinisch, sehr wenig löslich in kaltem, leichter in

heissem Wasser, ebenfalls leicht löslich in Alkohol und Aether, in freien und kohlensauren Alkalien sowie in Ammoniak. Aus ihren alkalischen Lösungen wird sie durch Mineralsäuren und Essigsäure gefällt. Sie reagirt sauer u schmeckt schwachbitter. Mit Metallsalzlösungen giebt sie meist schwer oder gar nicht lösliche, zum Theil krystallinische Niederschläge. Die Bildung der Säure erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung

$$(CNSNH_4)_2 + C_2H_3ClO_2 + H_2O = C_5H_5NS_2O + 3NH_3 + CO_2 + HCl.$$

Uebrigens entsteht sie auch beim Erwärmen concentrirter wässeriger Lösungen von Chloressigsäure mit anderen Salzen der Rhodanwasserstoffsäure; freie Rhodanwasserstoffsäure aber mit Chloressigsäure erwärmt liefert ein wesentlich anderes Product. Die Rhodaninsäure ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie in Farbstoffe übergeht. In heissem Wasser gelöst und mit einer conc. Lösung von 5 Thln. Eisenchlorid versetzt entsteht zuerst ein brauner Niederschlag, der unter Gasentwickelung (Kohlenoxysulphid) bald schön braunroth wird. Der ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag wurde mit 90proc. Alkohol gekocht, nach dem Erkalten filtrirt, das alkoholische Filtrat verdunstet, der Rückstand mit stark verdünntem Ammoniak aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der entstandene, sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Niederschlag bildet einen Farbstoff, welchen Vf. *Rhodaninroth* nennt, und der die Zusammensetzung $C_9H_5N_3S_5O_3$ hat. Die Entstehung desselben erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$(C_3NS_2OH_3)_2 = C_9N_3H_5O_3 + 4(ClH) + S.$$

Er ist ein braunrothes Pulver, in heissem Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether, leicht in kaustischen kohlens. Alkalien und Ammoniak. Die Lösungen sind prächtig roth, ähnlich der Orseille. — Aus dem in kaltem Alkohol ungelöst gebliebenen Theile des Rohproductes, aus dem das Rhodaninroth bereitet war, wurde durch Auskochen mit Alkohol ein amorpher Farbstoff erhalten, der sich in Alkalien mit schön violetter Farbe löste, aber nicht homogen war. — Wird ammoniakalische Rhodaninsäurelösung mit Chloralhydrat erwärmt, so bildet sich, während Chloroform entweicht, ein gelbbrauner Farbstoff als körniger Niederschlag.

Wenn man Chloressigsäure auf freie Sulphocyansäure einwirken lässt, so bildet sich eine andere Substanz, welche Vf. *Carbaminsulphoessigsäure*, $C_3H_5NSO_3$, nennt. Ihre Entstehung erfolgt nach der Gleichung

$$CNSH + ClCH_2CO_2H + H_2O = C_3H_5NSO_3 + HCl.$$

Hiervon konnten keine Metallverbindungen erhalten werden. Die Carbaminsulphoessigsäure zerfällt ausserordentlich leicht in Cyansäure und Sulphoglykolsäure. (J. pr. Chem. [N. F.] **16.** 1.)

J. H. Jäger, Die *Einwirkuug der Monochloressigsäure auf Rhodansalze der aromatischen Monamine.* Die Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf *Anilin* und Monochloressigsäure erfolgt nach der Gleichung

$$C_6H_5NH_2 + CSNH + CH_2ClCO_2H = C_9H_{10}N_2SO_2 + HCl.$$

Die hierbei auftretende neue Substanz $C_9H_{10}N_2SO_2$ bildet Krystalle, welche unter dem Mikroskope als lange abgeplattete Säulen erscheinen u. dem rhombischen Systeme angehören. Sie sind in kaltem Wasser unlöslich, ziemlich leicht löslich in heissem, schwer löslich in Aether. — Dem Anilin analog verhält sich auch das *Toluidin*, welches nach der Gleichung

$$CSNH + CH_2ClCO_2H + C_7H_7NH_2 = C_{10}H_{12}N_2SO_2 + HCl$$

reagirt. Die hierbei entstehende Verbindung ist der aus Anilin erhaltenen ganz analog. Vf. giebt noch Versuche zur Feststellung der Constitution dieser Verbindung an, auf die wir verweisen. (J. pr. Chem. [N. F.] **16.** 17.)

E. Grimaux, Synthetische Untersuchungen über die *Harnsäurereihe.* Zusammenfassung verschiedener vom Vf. in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen. (Ann. Chim. Phys. [5] **11.** 356.)

M. Stumpf, Ueber *isomere Sulpho- und Oxynaphtoësäuren.* (Ann. Chim. **188.** 1.)

L. von Barth und **H. Weidel**, Ueber die *Einwirkung von Salzsäure auf Resorcin.* Die Vff. erhielten hierbei vornehmlich zwei Substanzen, welche als ätherartige Abkömmlinge des Resorcins anzusehen sind und welche aus zwei, beziehungsweise vier Molekülen dieses Körpers unter Austritt von einem, resp. drei Molekülen Wasser entstehen. Die Trennung derselben erfolgt durch die Bleisalze. Die Formeln werden durch Analysen, sowohl der ursprünglichen Producte, als auch der daraus zu erhaltenden Acetyl- und Bromderivate bestätigt. Beide Körper sind amorph, grün dichroïtisch und zeigen in alkalischer Lösung auffallende Fluorescenzerscheinungen, der erste prachtvoll grün, der zweite veilchenblau. Namentlich ist die grüne Fluorescenz noch in grösster Verdünnung wahrnehmbar und als empfindliche Reaction auf Resorcin zu verwenden. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefern sie wieder Resorcin, ein Zeichen, dass sie nicht durch Kohlenstoffbindung aus demselben entstanden sind. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geben sie nur äusserst geringe Mengen von Destillat, während die Hauptmasse verkohlt. Mit starker Salpetersäure oxydirt, werden sie fast gänzlich verbrannt, doch findet man auch etwas Pikrinsäure und merkwürdigerweise kleine Quantitäten von Isophthalsäure. (Wien. Anz. 1877. 159.)

H. Skraup, Zur Kenntniss der *Eisencyanverbindungen*. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. **74**; 2. Abth. 313.)

R. Fittig und **E. Büchner**, Ueber *Chlorbromanilin*. (Ann. Chem. **188**. 14.)

V. Meyer, Zur Kenntniss der *Triäthylaminderivate*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1291.)

R. Fittig und **E. Büchner**, Ueber das *Verhalten des Parabromanilins bei höherer Temperatur*. (Ann. Chem. **188**. 23; C.-Bl. 1875. 292.)

Ant. Fleischer und **G. Nemes**, Ueber die *Einwirkung der Salpetersäure auf Carbanilid*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1295.)

P. Schützenberger, Ueber ein *neues Derivat des Indigotins*. Die folgenden Versuche wurden mit reinem Indigotin ausgeführt, welches man durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Indigoweiss mit Luft erhalten hatte. Das Indigotin wurde in einem geschlossenen Gefässe mit seinem doppelten Gewichte krystallisirten Barythydrates, dem $1^1/_2$fachen Gewichte Zinkstaub und dem 10fachen Gewichte Wasser 48 Stunden lang auf 180° erhitzt. Anfangs bildet sich eine alkalische Lösung von Indigweiss, eine wahre Indigküpe; nach zweitägigem Erhitzen gab die Flüssigkeit durch Schütteln mit Luft kein Indigblau mehr. Man fand alsdann auf dem Boden des Autoclaven ein unlösliches Pulver, zum grossen Theile aus Zinkoxydbaryt, kohlens. Baryt und Zinkstaub bestehend. Dasselbe gab an Alkohol eine organische Substanz ab, welche das Lösungsmittel braungelb färbte. Eingedampft hinterliess die Lösung einen amorphen harzigen Rückstand von dunkler Farbe, welcher in der Kälte brüchig war und unterhalb 100° erweichte. Derselbe wurde mit überschüssigem Zinkstaub vermischt und das Gemenge portionsweise (etwa 10 Grm.) in einem Porcellantiegel auf dem Sandbade erhitzt. Der Tiegel war zuerst mit einem Blatte Filtrirpapier und dann mit dem Deckel bedeckt. Unter diesen Umständen kleidete sich das Innere des Tiegels mit langen, schön glänzenden, hellgelben Nadeln aus, welche dem sublimirten Anthrachinon täuschend ähnlich waren. Dieselben schmelzen bei 245°, sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. Aether, dem sie eine blaue Fluorescenz ertheilen. Die Analyse führte zu der Formel eines *Polymeren des Indols*: $x(C_8H_7N)$. Der neue Körper besitzt basische Eigenschaften und bildet mit Säuren gut krystallisirbare Salze von gelber Farbe, welche im Allgemeinen in Wasser unlöslich sind. Die Analyse des Pikrates, welches sich in Form gelber Nadeln abscheidet, wenn man die alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und der Base miteinander mischt, führte zu der Formel $C_{16}H_{14}N_2,C_6H_3(NO_2)_3O$. Die wahre Formel der Base ist also $C_{16}H_{14}N_2$. Vf. nennt sie *Indolin*, um zugleich an ihre basischen Eigenschaften und ihre Beziehung zu dem Indol zu erinnern. Das Indolin löst sich in warmer verdünnter Salzsäure. Diese Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben, körnig krystallinischen Niederschlag. In conc. Schwefelsäure löst es sich zu einer blau fluorescirenden Flüssigkeit. Diese Lösung, der Luft ausgesetzt, scheidet in dem Maasse, wie sie Wasser anzieht, gelbe Krystallkörner von schwefelsaurem Indolin aus. Das Indolin sublimirt bald in anthrachinonähnlichen Nadeln, bald in anthracenähnlichen Blättchen; bei der Sublimation hinterlässt es immer einen kohligen Rückstand. Wenn man die Operation, welche zu seiner Darstellung führt, unterbricht, so findet man in der Barytlösung, welche über dem unlöslichen Bodensatze steht, ein Reductionsproduct, das beim Schütteln mit Luft zu einem rothen Pulver wird, welches sich in mit Salzsäure angesäuertem Wasser mit rother Farbe löst und auch in Alkohol löslich ist, aus welchem es sich in Form dunkelrother Krystallkörner abscheidet. Durch Ammoniak wird es vollständig aus der wässerigen salzsauren Lösung gefällt. Dieser Körper scheint mit dem von Baeyer beschriebenen rothen Körper identisch zu sein, den dieser durch Oxydation des durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Indigotin entstandenen Reductionsproductes erhalten hat. Da hiervon keine Analyse veröffentlicht worden ist, so hat Vf. dieselbe ausgeführt und als Formel $C_{16}H_{12}N_2O$ gefunden. Es steht also zwischen dem Indigotin und dem Indolin Die Verbindungen $C_{16}H_{12}N_2O$ und $C_{16}H_{14}N_2$ deriviren von dem Indigotin durch Substitution von H_2 und H_4 für O und O_2. Sie verhalten sich zu Indigotin wie das Anthranol, $C_{14}H_{10}O$, und das Anthracenhydrür, $C_{14}H_{12}$, zu dem Anthrachinon. (C. r. **85**. 147.)

Ad. Claus und **Graeff**, Ueber die Einwirkung von *Natriumamalgam auf α-Nitronaphtalinsulphonsäure*. Die Säure zerfällt hierbei unter Reduction des Nitrorestes in Naphtylamin und Schwefelsäure. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1303.)

E. Schunck und **H. Roemer**, Ueber die *Farbstoffe des Krapps*: 1. Auffindung kleiner Mengen von Alizarin in Mischungen von Alizarin und Purpurin. 2. Purpuroxanthinsäure, ein Farbstoff im käuflichen Purpurin. 3. Munjistin, ε-Purpurin und Purpuroxanthinsäure. 4. Purpurin, Triacetylpurpurin, Chinizarin. (J. Chem. Soc. **31**. 1877. 665; C.-Bl. 1877. 264. 293. 342. 391.)

O. Hesse, Ueber einige *Flechtenstoffe*: Carbonusninsäure, Usninsäure. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1324.)

E. Schmidt, Ueber die *Polysulphhydrate des Strychnins und Brucins*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1288.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

O. D. Allen, Ueber die *chemische Constitution* des Hatchettolits und Samarskits von Mitchell County, Nord-Carolina. (Amer. Journ. [3] **14.** 128.)

G. vom Rath, Ueber eine *neue krystallisirte Tellurgold-Verbindung*, den *Bunsenin* Krenner's. Das Mineral wurde in Nagyag gefunden. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an. Sie bestehen der Hauptmasse nach aus Tellur und Gold, enthalten dabei aber eine kleine Menge Silber nebst Spuren von Kupfer. Antimon und Arsen, welche sich in vielen Tellurerzen finden, konnten nicht nachgewiesen werden. Was den von Kr. diesem Minerale beigelegten Namen betrifft, so ist derselbe schon vergeben, da Bergmann das in regulären Oktaëdern krystallisirende, zu Johanngeorgenstadt mit anderen Nickelerzen, sowie mit Uranverbindungen vorkommende Nickeloxydul als Bunsenit bezeichnet hat (1858). Vf. schlägt deshalb den Namen *Krennerit* vor mit Rücksicht darauf, dass Kr. in Pest-Ofen das seltene Mineral entdeckte und zuerst eine dasselbe genau charakterisirende Beschreibung gab, welche in Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 636 abgedruckt ist. (Berl. Monatsber. 1877. 292.)

F. C. Schneider und **M. Kretschy,** *Analyse der Schwefelthermen zu Baden nächst Wien.* Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung sind die Nachweise: Dass diese Thermen innerhalb der letzten 150 Jahre, seit welchen thermometrische Bestimmungen vorliegen, eine nur geringe Temperaturabnahme erfahren haben, dass das spec. Gewicht derselben und somit auch ihr chemischer Bestand seit 100 Jahren constant geblieben sind, dass die auf Jod wirkenden Schwefelverbindungen theils Schwefelwasserstoff, theils unterschweflige Säure sind, dass der erstere nicht im freien Zustande vorhanden, sondern, wie die Nitroprussidnatriumreaction erweist, an Basen gebunden ist, wogegen die Kohlensäure auch im freien Zustande auftritt. Die vorwiegendsten Bestandtheile der Thermen sind: Glaubersalz, Gyps, nebst den Chlorverbindungen des Calciums, Magnesiums und Kalkcarbonat. In spurenweisen Mengen treten Lithium und Strontium, in bereits wägbaren Quantitäten Borsäure auf. Die aus dem Wasser entwickelten Quellengase bestehen vorwiegend aus Stickstoff nebst kleinen Mengen Kohlensäure und Spuren von Schwefelwasserstoff. (Wien. Anz. 1877. 181.)

W. Gintl, Chemische Untersuchung der *Mineralquellen* zu Neudorf nächst Petschau in Böhmen. Diese Quellen sind im Jahre 1820 gefasst und 1822 von Steinmann chemisch untersucht worden, welcher dieselben für schwach alkalische Stahlwässer mit beträchtlichem Kohlensäuregehalte erklärte. In den Jahren 1873 und 1874 wurden zwei der Quellen neu gefasst und nunmehr die Wässer derselben vom Vf. nochmals analysirt. Folgendes sind die Resultate:

10000 Grm. Wasser enthalten:

	Die kohlens. Salze als neutrale Carbonate ber.		Die kohlens. Salze als Dicarbonate berechnet	
	Quelle I.	Quelle II.	Quelle I.	Quelle II.
Kieselsäure	0,6181 Grm.	0,6976 Grm.	0,6181 Grm.	0,6976 Grm.
Kaliumsulphat	0,0975	0,1123	0,0975	0,1123
Natriumsulphat	0,0446	0,0024	0,0446	0,0024
Natriumchlorid	0,0172	0,0189	0,0172	0,0189
Natriumcarbonat	0,0364	0,1544	0,0515	0,2185
Calciumcarbonat	0,2439	0,6922	0,3512	0,9969
Magnesiumcarbonat	1,7965	3,2747	2,7376	4,9901
Mangancarbonat	0,0436	0,0646	0,0603	0,0892
Ferrocarbonat	0,0863	0,0371	0,1190	0,0511
Calciumphosphat	0,0149	0,0125	0,0149	0,0125
Eisenoxyd	—	0,0466	—	0,0466
Kohlensäure freie	15,5486	11,9378	15,5486	11,9378
„ halbgebunden	1,1129	2,1227	—	—
„ freie in CC.*	8646,775 CC.	6662,397 CC.	8646,775 CC.	6662,397 CC.

Diesen Analysen zufolge rangiren diese Quellen unter die salzarmen, schwach alkalischen Säuerlinge und zeichnen sich gegenüber ähnlichen Quellen vornehmlich durch das Ueberwiegen des Gehaltes an Magnesiumcarbonat aus, demzufolge man sie als eminente Magnesiasäuerlinge bezeichnen kann. (Sitzungsb. d. Wien. Akad. **75.** 2. Abth. 419.)

* Berechnet auf 711 Mmtr. Barometerstand und 7,2° (Quelle I), resp. 8° (Quelle II).

7. Analytische Chemie.

W. Dittmar und **H. Robinson**, Ueber die *Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser*. (Chem. N. **36**. 26.)

Aug. Houzeau, Verbesserung einiger *analytischer Methoden*. (Vgl. S. 313.) 2. Theil: *Acidimetrie*. Vf. verbreitet sich namentlich über die Mittel, welche er zur acidimetrischen Prüfung des Titers seiner Flüssigkeiten benutzt. (C. r. **85**. 152.)

Th. Schlösing, *Trennung von Kali und Natron*. (Ann. Chim. Phys. [5] **11**. 561; C.-Bl. 1871. 801.)

A. G. Parrene, *Volumetrische Bestimmung des Mangans in Erzen*. Das gepulverte Erz wird bis zur vollständigen Umwandlung des Mangans in Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, geröstet und dann mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, wobei sich nach der Gleichung

$$Mn_3O_4 + 8\,HCl = 3\,MnCl_2 + 4\,H_2O + Cl_2$$

Chlor entwickelt. Dieses wird in eine überschüssige Lösung von Jodkalium geleitet u. das sich darin abscheidende und auflösende Jod durch unterschwefligsaures Natron bestimmt. Ueber die Ausführung macht Vf. nähere Angaben. (Ann. Chim. Phys. [5] **11**. 571.)

8. Technische Chemie.

Paul Müller, Ueber die *Verwerthung der Weinhefe*. In neuerer Zeit benutzt man die Weinhefe auch zur Darstellung von Weinsäure. Sie giebt bei der Destillation zunächst einen Branntwein von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche, der völlig frei von Amylalkohol ist. Zur Darstellung von Weinsäure kann man entweder die Destillationsrückstände oder auch die ausgepresste Hefe benutzen. In ersterem Falle muss man sie immer ganz frisch verarbeiten, da sie sehr leicht in Gährung geräth. Die ausgepresste und getrocknete Hefe dagegen lässt sich lange aufbewahren. Man behandelt sie mit verdünnter Salzsäure, welche den Weinstein zersetzt, neutralisirt die filtrirte Lösung durch Kalk und erhält so weins. Kalk, den man in bekannter Weise weiter verarbeitet. Ein Hektoliter Wein giebt ungefähr 4 Lit. Hefe und ein Hektol. Hefe liefert beim Auspressen noch 65 Lit. eines weniger starken Weines, der immer ärmer an Alkohol ist, als der ursprüngliche Wein. Die ausgepresste Hefe enthält ungefähr 30 p. c. Trockensubstanz. (Diese Bestimmungen beziehen sich auf weisse elsässische Weine.) Der Gehalt der Hefe an Weinstein hängt von der Acidität des Mostes ab, welche der Hauptsache nach durch saures weinsaures Kali bedingt ist. Da dieses Salz in alkoholhaltigem Wasser schwer löslich ist, so scheidet es sich in dem Maasse, wie der Most vergährt, ab und setzt sich mit der Hefe zu Boden. Bei der Ernte von 1875 hat Vf. im Moste guter Weine 7,50 Grm. Säure im Liter u. im März des darauf folgenden Jahres nur noch 6,82 Grm. gefunden. Der Most gewöhnlicher Weine enthielt im Liter 9,55 Grm. Säure und nach dem ersten Abziehen 6,82 Grm. Der Most ganz untergeordneter Weine endlich zeigte einen Gehalt von 11,60 Grm. und nach dem ersten Abziehen 7,15 Grm. Säure. Die Hefe der besten Weine enthält 4 p. c., die der mittleren 15 p. c. und die der gewöhnlichen mindestens 20 p. c. Weinstein. Hiernach lassen sich im Elsass nur die Hefen der gewöhnlichen Weine zur Darstellung von Weinsäure benutzen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 58.)

M. Prud'homme, Ueber *neue Farbstoffe vom Anthracen*. Ein Gemenge von Glycerin und conc. Schwefelsäure reagirt auf die vom Anthracen abstammenden Farbstoffe und giebt neue Verbindungen, welche gleichfalls färbende Eigenschaften besitzen. Bis jetzt wurde nur das Alizarin und Mononitroalizarin nach dieser Richtung hin geprüft. Man erhitzte ein Gemenge von 1 Thl. breiförmigem Alizarin, 2 Thln. weissem Glycerin und 2 Thln. Schwefelsäure von 66°. Die Flüssigkeit wurde rasch dunkelbraun und es entwickelte sich eine reichliche Menge von Gasen, welche schwefelige Säure und Akroléin enthielten. Man erhielt die Temperatur einige Zeit lang auf 200°, um die vollständige Umwandlung des Alizarins zu bewirken. Hierauf liess man erkalten, goss das Product in eine grosse Menge Wasser und filtrirte. Der dunkelgelbe unlösliche Rückstand wurde mehrmals mit heissem Wasser gewaschen und dann durch ein Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Wasser in der Kälte aufgenommen, worin sich der neue Farbstoff löste. Die Nüancen, welche derselbe beim Färben giebt, sind in Roth und Rosa mehr gelb, in Violet mehr blau, in Braun mehr roth und gesättigt, und in Schwarz schöner als die des Alizarins. Mit Ammoniak und kohlensaurem Natron giebt er orangerothe Lösungen, während das Alizarin sich mit Alkalien violet färbt. Setzt man zu diesen Lösungen Alkohol, so werden sie dichroitisch, nämlich im durchfallenden Lichte roth und durch Reflexion grün. Gegen Alaunlösung verhält sich der Farbstoff wie Alizarin, ebenso in Bezug auf seine übrigen physikalischen Eigenschaften, namentlich in seinem Verhalten zu Seife, zu sauren Flüssigkeiten, zu Chlor etc. — Das *Mononitroalizarin* giebt bei derselben Behandlung eigenthümliche Resultate. Behandelt man die Waschwässer mit Natron, so entsteht ein dunkel indigblauer Niederschlag, welcher durch Zinnsalz und Natronlösung zu einer rosarothen Flüssigkeit reducirt wird, die sich mit

einem grünlich blauen Scheine bedeckt. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag besteht aus zwei verschiedenen Körpern, welche sich durch ein kaltes Alkohol-Wassergemisch leicht trennen lassen. Die hierin leichter lösliche Substanz färbt Thonerdebeizen violet, starke Eisenbeizen und Gemenge von Eisen und Aluminium blauschwarz und schwache Eisenbeizen blaugrau. Der andere weniger lösliche Körper giebt beim Färben ein ziemlich schönes Schwarz, ein Grauviolet und an Stelle von Roth, Rosa und Braun: Katechubraun ohne Beimengung von Roth. Beide Farbstoffe widerstehen der Seife gut, weniger indess dem Chlor und werden durch starke Säuren zerstört. Man kennt bereits Farbstoffe aus der Anthracenreihe, welche Aluminiumbeizen violet färben. Der eine wird durch Einwirkung von Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf Anthrapurpurin erhalten und ist von Perkin im rohen Alizarin aufgefunden worden. Er scheint identisch mit dem Purpuramid von Stenhouse zu sein. Der andere kommt seit etwa einem Jahre unter dem Namen Anthraviolet durch Gauhe u. Co. in Barmen in den Handel, bietet aber in industrieller Beziehung kein besonderes Interesse. Nach den Untersuchungen von N. Potter (Soc. ind. de Rouen Sept. u. Oct. 1876) färbt das Anthraviolet schwer u. nicht gleichmässig, u. die erhaltenen Nüancen widerstehen weder der Seife noch dem Chlor. Eine Farbsubstanz, welche eine dem Campecheholze ähnliche Farbenreihe giebt und die sie besonders bei den so wenig beständigen Dampffarben ersetzen kann, würde ein besonderes Interesse darbieten. Der eine der beiden vom Vf. dargestellten Farbstoffe aus Nitroalizarin scheint diesen Bedingungen zu genügen. — Was die Constitution dieser Körper betrifft, so meint Vf., dass bei ihrer Entstehung das Molekül des Glycerins mit in Wirkung trete, und dass man sie deshalb vielleicht als *Glyceride* ansehen müsse. Er behält sich vor auch die übrigen Farbstoffe der Anthracenreihe, als Purpurin, Isopurpurin etc., sowie die nicht färbenden Glieder dieser Reihe, als Anthrachinon und Nitroanthrachinone, der gleichen Behandlung zu unterwerfen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28.** 62.)

Untersuchungen über das Chloralanhydrid und sein Hydrat,

von

Berthelot.

Vf. hat die Wärmemengen, welche bei der Auflösung des Chlorals und des Chloralhydrates in Wasser, sowie durch die Reaction der Alkalien auf beide Körper und auf das unlösliche Chloral entwickelt werden, ferner die spec. Wärmen des Chlorals und Chloralhydrates, die Schmelzungswärme des letzteren und endlich die Verdampfungswärme der beiden Körper bestimmt. Man kann aus diesen Zahlen die Wärmemenge berechnen, welche durch die Verbindung des Chlorals mit Wasser entwickelt wird.

1. *Lösung.* — Es wurde gefunden:

$C_4HCl_3O_2$ wasserfrei (1 Thl. + 80 Thle. Wasser) + Wasser von 16° entw. +12,06 und 11,82, im Mittel + 11,88 für 147,5 Grm.

Die Lösung des wasserfreien Chlorals erfolgt nicht unmittelbar, sondern erst in Folge einer länger dauernden Agitation. Das gepulverte Chloralhydrat dagegen löst sich sofort auf.

$C_4HCl_3O_2,H_2O_2$ in grossen, gut ausgebildeten Krystallen wurde in Wasser gelöst (1 Thl. Hydrat + 80 Thle. Wasser) bei 15,1°; die hierbei von 165,5 Grm. absorbirte Wärme betrug —0,20, bei 15,9°: —0,25, bei 17,5°: —0,40, bei 22°: —0,84; also bei t^0: —0,09′ (t—13). Bei 13° würde man gar keine Wärmetönung beobachten, und dieselbe würde unter 13° positiv werden. Diese Veränderungen zeigen, dass die spec. Wärme der Lösung höher als die Summe ihrer Componenten ist. Die obigen Zahlen beziehen sich auf ein vollkommen reines, gut krystallisirtes, und mehrere Monate vorher dargestelltes Präparat. Sie wurden übrigens durch eine Probe, welche aus der Fabrik von Merck vor vier Jahren bezogen worden war, bestätigt. Wenn aber das Hydrat nur einen geringen Ueberschuss, sei es von Chloralanhydrid oder von Wasser enthält, so entwickelt es bei der Auflösung immer Wärme. Dies

ist z. B. mit einem Hydrate der Fall, welches aus der Luft Feuchtigkeit angezogen hat: die syrupartige Lösung desselben erwärmt sich in der That, wenn man sie durch Wasser verdünnt. Man erhält ebenfalls eine Wärmeentwickelung, wenn man ein frisch geschmolzenes Hydrat, welches noch nicht seine ganze Schmelzungswärme abgegeben hat, in Wasser löst; selbst nach mehreren Tagen kann es noch $^1/_{10}$ davon zurückhalten, wie sich ergiebt, wenn man diesen Körper durch Auflösung auf einen identischen Endzustand bringt. Diesen Thatsachen gegenüber hielt Vf. es für nützlich zu versuchen, ob die Lösungen des Chlorals und seines Hydrates selbst sogleich zu einem identischen Endzustande gelangen. Dies gelingt durch Einwirkung der Alkalien.

2. *Einwirkung der Alkalien.* — Man weiss, dass das Chloralhydrat durch wässerige Kalilösung in Formiat und Chloroform zersetzt wird:

$$C_4HCl_3O_2 + KO,HO = C_2HKO_4 + C_2HCl_3.$$

Personne hat gefunden, dass diese Reaction in der Kälte nach äquivalenten Verhältnissen Statt findet; des Vf's. alkalimetrische Versuche bestätigen dies bis auf $^1/_{200}$. Es wurden zu gleicher Zeit die Wärmemengen bestimmt, welche durch Einwirkung von Kalilösung (1 Aeq. = 2 Lit.) auf Chloral frei werden, das im Augenblicke des Versuches selbst in seinem 100fachen Gewichte Wasser bei 16° gelöst worden war. Hierbei ergab sich:

Auflösung von reinem Chloralanhydrid, $C_4HCl_3O_2$ . .	+13,22	Mittel +13,15.
„ sehr reinem Chloralhydrat	+13,11	
„ Hydrat von Merck (4 Jahre alt) . . .	+13,12	
„ frisch geschmolzenem Hydrat	+13,12	
„ verdampft. u. in Wasser direct condens. Hydrat	+13,16	

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen ist ein Beweis für die Identität der Lösungen. Uebrigens entfernen sich diese Zahlen nicht sehr von der Wärmetönung, welche bei der Verbindung von Wasser mit verdünnter Ameisensäure (+13,3) auftritt; es folgt hieraus, dass die Reaction

$$C_4HCl_3O_2 \text{ gelöst} + H_2O_2 = C_2H_2O_4 \text{ gelöst} + C_2HCl_3 \text{ gelöst}$$

weder Wärme producirt noch absorbirt.

Für die Auflösung von Chloroform in Wasser wurde gefunden:

C_2HCl_3 (1 Thl. + 160 Thle. Wasser) + Wasser entw. bei 16° . . +2,17.

Hieraus berechnet sich:

$C_4HCl_3O_2$ gelöst + H_2O_2 flüss. = C_2HCl_3 abgeschieden + $C_2H_2O_4$ gelöst	— 2,3
$C_4HCl_3O_2,H_2O_2$ krystall. = C_2HCl_3 abgeschieden + $C_2H_2O_4$ krystall.	0
$C_4HCl_3O_2$ wasserfr. + H_2O_2 flüss. = C_2HCl_3 abgeschieden + $C_2H_2O_4$ flüssig	+ 9,5
$C_4HCl_3O_2$ Gas + H_2O_2 Gas = C_2HCl_3 Gas + $C_2H_2O_4$ Gas	+14,2

3. *Unlösliches Chloral.* Es wurde nun auch die Wärme gemessen, welche sich entwickelt, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur das unlösliche Chloral in verdünnter Kalilauge löst. Unter Anwendung einer möglichst reinen Probe, welche Vf. von Personne erhalten hatte, fand die Reaction unmittelbar Statt. Die alkalimetrische Prüfung der Flüssigkeit zeigte, dass 100 Thle. Substanz 98,6 unlösliches Chloral enthielten:

($C_4HCl_3O_2$) unlösl. + KO,HO verdünnt = C_2HCl_3 gelöst + C_2HLO_4 gelöst +16,16 anstatt 11,88 + 13,15 = 25,03, die durch reines Chloral entwickelt werden.

Hieraus folgt, dass bei der Umwandlung des Chloralanhydrids in unlösliches Chloral +8,87 entwickelt werden.

4. *Specifische Wärme des Chloralanhydrids.* — Man fand:

Mittlere spec. Wärme zwischen 17 u. 81° : 0,259; also für 147,5 Grm. : +38,2
„ „ „ 17 u. 53° : 0,250.

5. *Specifische Wärmen und Schmelzungswärme des Chloralhydrates.* — Vf. bestimmte die totale Wärmemenge, welche durch Chloralhydrat, das auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und darauf rasch in das Calorimeter gebracht worden war, an das Wasser des letzteren abgetreten wurde. Diese Bestimmungsart gewährt den Vortheil, dass die Körper sich in einem identischen Endzustande befinden. Sie macht überdies die Correction wegen der Abkühlung unnöthig. Hieraus berechnen sich dann die Zahlen für die specifische und die Schmelzungswärme:

Mittlere spec. Wärme des festen Hydrates zwischen 17 und 44° : 0,206;
für 165,5 Grm. : + 34,1.

Die Zahlen beziehen sich auf ein vor längerer Zeit bereitetes Präparat, bei welchem man mit grösster Sorgfalt jede partielle Schmelzung vermieden hatte. Wenn das Hydrat frisch geschmolzen ist, so erhält man grössere Zahlen, nämlich zwischen 43 u. 15°:0,694, zwischen 34 u. 15°:0,813. Das frisch erstarrte Hydrat kann bis über die Hälfte seiner Schmelzungswärme zurückhalten.

Mittlere spec. Wärme des flüss. Hydrates zwischen 51 u. 88°:0,470;
für 165,5 Grm. : +77,8,

ein doppelt so grosser Werth als der für die spec. Wärme des festen Hydrates erhaltene.

Im flüssigen Zustande selbst findet eine rasche Variation der spec. Wärme mit der Temperatur Statt. Einige Versuche, welche noch wiederholt werden müssen, haben für die elementare spec. Wärme, auf das Aequivalentgewicht bezogen, bei 46° ungefähr 60 und bei 97° ungefähr +98 ergeben.

Die mittlere spec. Wärme des flüssigen Hydrates, +77,8, übertrifft um mehr als $^1/_3$ die Summe der des Wassers und des Chlorals: 38,2 + 18,2 = 56,4. Hieraus folgt, dass die Bildungswärme des flüssigen Hydrates um 0,0214 t Cal. bei einer Temperaturerhöhung um t^0 abnimmt.

Schmelzungswärme des Hydrates: sie beträgt +5,50 Cal. für 165,5 Grm., ein drei Mal so hoher Werth als der für H_2O_2, aber den für das Naphtalin und die alkalischen Nitrate erhaltenen Zahlen nahe kommend.

6. *Verdampfungswärme des Chloralanhydrids.* — Diese wurde nach zwei verschiedenen Methoden gemessen. Die eine besteht darin, den Dampf durch eine im Wasser des Calorimeters befindliche Kühlschlange zu leiten, und liefert für $C_4HCl_3H_2$ = 147,5 Grm.: 7,98. Die andere besteht darin, den Chloraldampf direct in Wasser zu leiten, wobei zugleich die Verbindungswärme mit Wasser auftritt. Nach Ausführung aller nöthigen Rechnungen erhielt man nach dieser letzteren Methode +7,29, also eine etwas geringere Zahl als nach der ersteren. Die Abweichung aber erklärt sich durch den Verlust einer geringen Menge von Chloraldampf während der Agitation, indem ein Theil desselben sich am Boden des Gefässes ölförmig abschied und sich nicht sogleich wieder löste. Es ist daher die erste Zahl vorzuziehen.

7. *Verdampfungswärme des Chloralhydrates.* — Diese kann nicht unter Anwendung eines Kühlrohres gemessen werden, weil dasselbe durch Condensation von festem Hydrat alsbald verstopft wird u. letzteres überdies einen Theil seiner Schmelzungswärme zurückhält. Es wurden daher die Dämpfe direct in dem Wasser des Calorimeters condensirt und hierzu ein besonderer Apparat angewendet, welchen

Vf. später beschreiben wird. Das Hydrat condensirt sich hier zu einem Syrup, der sich beim Agitiren mit dem Wasser mischt, ohne dass sich die geringste Spur von Chloralanhydrid abscheidet. Der Chloralhydratdampf verhält sich also gänzlich anders als der des Chlorals, woraus sich ergiebt, dass das erstere nicht durch eine einfache Mischung von Wasser und Chloralanhydrid gebildet wird. Bei 5 Versuchen wurde die Wärmemenge, welche das Chloralhydrat vom gasförmigen Zustande an (96,5°) bis zu dem gelösten Zustande bei 18,5° an das Wasser abgiebt, gefunden: +31,46; +32,09; +31,60; +31,61; +32,13; im Mittel also: +31,78.

Man muss von dieser Zahl die Wärmemenge (+3,93) abziehen, welche das flüssige Hydrat von 96,5 bis 46° abgiebt, ferner die Schmelzungswärme (+5,50), die durch das feste Hydrat von 46° bis 18,5° abgegebene Wärmemenge (+0,94) u. endlich die Lösungswärme (—0,49): also im Ganzen +9,88. Man erhält also schliesslich:

Verdampfungswärme des Chloralhydrates (8 Vol.) . . . . +21,90.

Ein gleiches Volum Wasserdampf (36 Grm.) entwickelt +19,3; Amylalkohol unter dem gleichen Volum: +21,4; Essigätherdampf: +21,8. Alle diese Zahlen sind von derselben Grössenordnung.

Vf. hebt hierbei noch hervor, dass der Siedepunkt des Chloralhydrates (+96,5°) wenig von dem mittleren Siedepunkte seiner Componenten abweicht: $\frac{100 + 99}{2} = 99,5$.

8. *Wärmeentwickelung bei der Verdampfung des Chloralanhydrids mit Wasser.* — Dieselbe berechnet sich aus den vorhergehenden Zahlen:

$C_4HCl_3O_2$ flüss. + H_2O_2 flüss. = $C_4HCl_3O_2,H_2O_2$ fest bei 16° . . +12,15.

Bei 0° flüssiges Wasser : +11,79; festes Wasser : + 10,36
„ 46° „ festes Hydrat : +12,81.
„ 46° alle drei Körper flüssig : +7,31.
„ 96,5° „ „ „ : +6,23.

Letzterer Werth ist ungefähr halb so gross als der für die Vereinigung des gleichen Gewichtes Wasser mit Salpetersäureanhydrid. Das flüssige Chloralhydrat existirt also bei 96,5° als wirkliche chemische Verbindung u. nicht als blosse wechselseitige Lösung.

Für den gasförmigen Zustand kann die Verbindungswärme x aus zwei Reihen voneinander unabhängiger Zahlen berechnet werden, wenigstens bezüglich des Chloralanhydrids.

Geht man von flüssigem Chloralanhydrid bei 96,5° und flüssigem Wasser bei 96,5° aus, lässt sie in flüssigem Zustande aufeinander wirken und dann das entstandene Hydrat verdampfen, so würde die dabei auftretende Wärmetönung gleich +6,23—21,90=—15,67 sein. Verdampft man andererseits das Chloralanhydrid und das Wasser getrennt bei derselben Temperatur und lässt sie im gasförmigen Zustande aufeinander reagiren, so ist die Wärmetönung gleich $-7,98-9,65 + x = -17,63 + x$. Setzt man diese beiden Wärmetönungen gleich, so berechnet sich $x = +1,96$ oder in runder Zahl $= +2,0$.

Condensirt man in dem gleichen Gewichte Wasser einerseits Chloralanhydriddampf und andererseits Chloralhydratdampf in äquivalenten Mengen, so muss, da der Endzustand beider Versuche identisch ist, die Verbindungswärme der beiden Gase gleich der Differenz der durch beide Versuche erhaltenen Wärmetönungen sein. Denn sei W die durch den Chloraldampf von 99° bei seiner Condensation in Wasser bis auf 21° entwickelte Wärmemenge, so kann man ohne erheblichen Fehler annehmen, dass diese Wärmemenge gleich der ist, welche durch denselben gasförmigen Körper (unter etwas niedrigerem Drucke) abgegeben wird, wenn er dieselben

Zustände von 96,5 bis 18,5° durchläuft. Ebenso lässt sich die Wärmemenge W_1, welche durch Condensation des Wasserdampfes zwischen 100 und 22° frei wird, gleich derjenigen setzen, welche sich zwischen 96,5 und 18,5° entwickelt. Aus Versuchen REGNAULT's geht hervor, dass der hierdurch begangene Fehler vernachlässigt werden kann. Endlich sei W_2 die totale Wärmemenge, welche durch das gasförmige Chloralhydrat von 96,5° an bis 18,5° bei seinem Uebergange in flüssiges Hydrat frei wird, so hat man

$$x = W + W_1 - W_2.$$

W und W_2 ergeben sich aus den Versuchen und W_1 ist durch die Untersuchungen von REGNAULT bekannt. Vf. hat nun gefunden:

$$W = +21{,}92;\ +22{,}23;\ +22{,}31;\ \text{im Mittel } +22{,}15,$$

eine etwas niedrige Zahl, wegen der Langsamkeit, mit der die Verbindung des Chlorales und Wassers von Statten geht, und wegen des Verlustes einer geringen Menge durch Verdampfung.

Man hat ferner $W_1 = +11{,}11$; $W_2 = +31{,}78$ (s. o.). Daraus berechnet sich $x = +1{,}48$, ein etwas geringerer Werth als der nach der ersten Methode gefundene: $+1{,}98$. Diese letztere Zahl dürfte der Wahrheit näher kommen. Der Grössenordnung nach ist diese Verbindungswärme der bei der Bildung des Salpetersäurehydrates unter Zugrundelegung des festen Zustandes erhaltenen ($+1{,}1 \times 2 = +2{,}2$) vergleichbar. Sie lässt sich auch mit der Wärmetönung in dieselbe Ordnung bringen, welche bei der Reaction der gasförmigen Aether, auf das gleiche Gasvolum bezogen, auftritt. In der That geht aus des Vf's. früheren Versuchen (Ann. Chim. Phys. [5] 9. 334. 344. 346) hervor:

Zersetzung der Aether durch Wasser (Gaszustand):

Aethylchlorid, $C_4H_5Cl + H_2O_2 = C_4H_6O_2 + HCl$	+2,7
Aethyljodid, $C_4H_5J + H_2O_2 = C_4H_6O_2 + HJ$	+1,3
Essigsäureäthyläther, $C_4H_4(C_4H_4O_4) + H_2O_2 = C_4H_6O_2 + C_4H_4O_4$	+5,4.

Bildung des gewöhnlichen Aethers (gasförmig):

$2\,C_4H_6O_2 = C_4H_4(C_4H_6O_2) + H_2O_2$	+3,0.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Reaction des gasförmigen Chlorales auf gasförmiges Wasser Wärmeentwickelung Statt hat, unter Entwickelung einer gasförmigen Verbindung: das gasförmige Chloralhydrat existirt also wirklich als eine bestimmte chemische Verbindung und nicht als ein blosses Gemenge der beiden Gase.

Diese Schlussfolgerung steht im Einklange mit den von TROOST durch seine Untersuchung über die Dissociationsspannung erhaltenen Resultaten. Sie wird ferner gestützt durch die bereits mitgetheilte Thatsache, dass der Dampf des Chloralanhydrids sich nicht sofort mit dem Wasser verbindet, sondern sich zuerst in Form eines Oeles darin condensirt, welches sich beim Umschütteln langsam löst, während der Dampf des Chloralhydrates sich unter Wasser im krystallisirten Zustande als Hydrat condensirt, wenn man nicht umschüttelt, beim Schütteln aber sich zwar löst, doch ohne Bildung der geringsten Spur von Chloralanhydrid. (C. r. **85**. 8.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber eine Verbindung des Natrons und Eisens mit einem Producte der Brenzgallussäure; von G. C. Wittstein. Setzt man zu einer Lösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd ein ihm gleiches Gewicht Brenzgallussäure*, so tritt sofort eine bedeutende Verdunkelung der Flüssigkeit ins Braune ein, und setzt man, nach dem rasch erfolgten Verschwinden der Säure, zu der klaren Flüssigkeit nun allmälig ätzende Kalilauge oder Natronlauge oder Ammoniak, so entsteht zuerst eine blaue, fast indigotiefe Färbung, welche weiterhin einer schmutzig purpurrothen Platz macht, und endlich wird Alles klar unter Beibehaltung dieses Colorits. Die so erhaltene Flüssigkeit ist selbst nach wochenlangem Stehen noch klar und zeigt keine Spur eines Bodensatzes; auch durch starke Verdünnung mit Wasser wird sie nicht trübe. Wiederholt man den Versuch, anstatt mit ätzendem, mit kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak, so treten, unter Entwickelung von Kohlensäure, dieselben Farbenübergänge ein, nur mit dem Unterschiede, dass auch ein permanenter Niederschlag entsteht. Derselbe ist schwarz, fein pulverig, lässt sich gut sammeln, erfordert aber sehr anhaltendes Waschen, bis das Waschwasser, nachdem es schon lange keine alkalische Reaction mehr zeigt, auch ziemlich farblos abläuft. Einer näheren Prüfung wurde der mittels kohlensauren Natrons gewonnene Niederschlag unterzogen. Getrocknet und zerrieben sieht er wie gepulverte Steinkohle aus und ist geschmacklos. Erhitzt entbindet er erst Wasserdampf, verglimmt dann und liefert eine bräunliche alkalisch reagirende und schmeckende, mit Säuren brausende Asche, welche an Wasser kohlensaures Natron abgiebt und Eisenoxyd zurücklässt. In Salzsäure löst er sich leicht und ruhig mit goldgelber Farbe auf, jedoch nicht vollständig, indem ein hell erdfarbiges Pulver zurückbleibt. Die abfiltrirte salzsaure Lösung wird durch Aetzammoniak purpurfarbig, bleibt aber klar. Aetzkali oder Natron ruft erst ebenfalls eine purpurrothe Farbe hervor, die jedoch bei weiterem Zusatze in eine gelbe übergeht und zugleich scheidet sich alles Eisen in bräunlichen Flocken ab. Kohlensaure Alkalien geben eine purpurrothe Färbung und schwärzliche Trübung; letztere am schwächsten mit den fixen Carbonaten. Kaliumeisencyanid fällt die salzsaure Lösung blau. Kaliumschwefelcyanid färbt sie blutroth. Der mit Eisenchlorid erhaltene Niederschlag ist frei von Chlor, und der mit schwefelsaurem Eisenoxyd erhaltene frei von Schwefelsäure. Der schwarze Körper enthält mithin Natron, Eisenoxydul, Eisenoxyd, organische Substanz, und im lufttrockenen Zustande auch Wasser. (1 Grm. verlor bis zu 110°C. erhitzt 0,152 Grm. = Wasser, die restirenden 0,848 Grm. hinterliessen 0,179 Grm. Asche, aus welchen Wasser 0,070 Grm. kohlensaures Natron (= 0,041 Natron) zog. Der Rest = Eisenoxyd betrug also 0,109 Gramm und der verbrannte Antheil 0,698 Gramm. — 1 Gramm wurde unter vollständigem Luftabschlusse bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäure von 1,120 gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, der ungelöst gebliebene Antheil auf einem Filter gesammelt, gewaschen und bei 110° getrocknet. Er wog 0,100 Grm. und stellte ein graubraunes, erdiges, geschmackloses Pulver dar, welches bis auf eine Spur eisenhaltiger Asche verbrannte.) Das Filtrat gab, mit kohlensaurem Baryt im Ueberschusse versetzt, einen schmutzig violetten Niederschlag; die rasch davon getrennte purpurrothe, auf Zusatz von Salzsäure wieder fast farblos gewordene Flüssigkeit mittels schwefelsauren Natrons vom Baryt befreit und dann mit chlorsaurem Kali oxydirt, lieferte durch Fällen mit Ammoniak 0,053 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 0,048 Eisenoxydul. Nach Abzug dieser 0,053 Oxyd von obigen 0,109 Gesammt-Eisenoxyd, bleiben 0,056. Ausser dem Wasser und der beim Lösen in Salzsäure ausgeschiedenen erdfarbigen organischen Materie befinden sich also in 1 Grm. der schwarzen Verbindung: 0,041 Grm. Natron, 0,048 Grm. Eisenoxydul, 0,056 Grm. Eisenoxyd, 0,603 Grm. organische Substanz; Summa 0,748 Grm. Nun entsteht noch die Frage: Sind diese 0,603 Grm. organische Substanz noch unveränderte Brenzgallussäure? Die Elementaranalyse könnte erst dann Aufschluss geben, wenn die Zusammensetzung der erdfarbigen Materie vorher ermittelt würde. Versucht man aus obigem Verhältnisse der Basen und organischen Substanz, diese als Brenzgallussäure = $C_{12}H_6O_6$ betrachtet, eine Formel zu entwickeln, so findet man zwar, dass diese Basen ziemlich genau in dem Verhältnisse von $2NaO + 2FeO + Fe_2O_3$ zu einander stehen, aber die organische Substanz fügt sich als Brenzgallussäure nicht hinein. Sie ist also offenbar nicht mehr diese Säure, sondern ein Zersetzungsproduct derselben, wofür auch das Auftreten der erdfarbigen Materie spricht. (Ztschr. d. allg. öst. Apoth.-V. 1877; Pharm. Centralh. 18. 226.)

Bereitung von Dextrin-Maltose; von G. Valentin. Stärkemehl wird nach dem Vf. nicht nur durch Diastase in Maltose und Dextrin umgewandelt, sondern bei Einwirkung sehr verdünnter Säuren auf dieselbe entstehen zunächst auch dieselben Producte, und nur bei grösserer Concentration der Säure oder längerer Digestion bildet sich auf Kosten von Maltose und Dextrin

---

* Es ist hier das Eisenchlorid im krystallisirten und das Sulphat im eingetrockneten Zustande gemeint, deren Aequivalente nicht stark differiren, denn das erstere, $Fe_2Cl_3 + 12HO$, hat die Zahl 3382, das letztere, $Fe_2O_3 + 3SO_3 + 9HO$, hat die Zahl 3522. Die Brenzgallussäure formulirt Vf. $C_{12}H_6O_6$, und ihr Aequivalent hat bei ihm die Zahl 1575; er nimmt also C = 75, H = 12,5 und O = 100 an.

Dextrose. Unterbricht man daher den Process im rechten Augenblicke, so ist man in der Lage, aus allen Stärkemehl haltenden Substanzen ein Product darzustellen, welches mit den normalen Würzebestandtheilen fast identisch und dieselben am besten von allen bekannten Surrogaten zu ersetzen im Stande ist. Verf. nimmt an, dass die Vollmundigkeit der Biere wesentlich von ihrem Gehalte an Maltose und Dextrin abhänge. Allein wir haben sehr viele Erfahrungen darüber, dass gerade sehr Dextrin reiche Biere, die noch den noch den normalen Maltosegehalt haben, sehr leer schmecken. Es ist daher hauptsächlich, wenn auch nicht ausschliesslich, der Gehalt an Malzpeptonen, welcher die Vollmundigkeit bedingt. Bei der Anwendung von Reis gestaltet sich die Fabrication folgendermaassen: Fein gemahlenes Reismehl wird mit seinem anderthalbfachen Gewichte angesäuerten Wassers kalt angemaischt, oder auch mit Wasser, dessen Temperatur 40° nicht übersteigt, und die Masse mit mechanischen Mitteln ordentlich durchgerührt. Dann lässt man diese Maische in angesäuertes und im Sieden befindliches Wasser langsam einfliessen, im Verhältnisse von 50 Thln. Reis auf 250 Thle. Wasser, und trägt Sorge, dass die Temperatur hierbei nicht unter 90° fällt. Die Menge der Säure (Schwefelsäure ist vorzuziehen) kann innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Vf. wendet 1,5, 2 oder 3 p. c. an. Je verdünnter die Säure ist, desto regelmässiger verläuft der Process. Man nimmt die Operation in einem mit Blei gefütterten Maischbottich vor, welcher eine Dampfschlange und ein Rührwerk enthält. Sobald der Reis von siedendem Wasser völlig durchtränkt ist, beobachtet man eine plötzliche Umwandlung. Die Flüssigkeit siedet heftig auf, und man muss sofort den Dampf absperren, sonst läuft sie über. Der Reisbrei wird viel dünnflüssiger, wenn man ihn während 1 oder $^5/_4$ Stunden im Sieden erhält. Der Process ist vollendet, wenn man aus der Anzeige des Polarimeters eine specifische Rotation von 170 bis 171 berechnen kann, und zeigt hierdurch eine Mischung von 2 Thln. Maltose und 1 Thl. Dextrin an $[(2 \times 150 + 214) : 3 = 171{,}3]$. Indem man immer gleiche Quantitäten Reismehl infundirt und auf derselben Temperatur erhält, gelangt man nach einigen Versuchen dazu, der polarimetrischen Bestimmung ganz entrathen zu können. Man neutralisirt nun die saure Flüssigkeit sorgfältig mit Kreide bis auf etwa 10 p. c., die man mit Kalkmilch erledigt. Doch soll die Flüssigkeit lieber etwas sauer bleiben, als alkalisch werden. Hierauf wird durch die Taylor'schen Filter filtrirt, und erhält man so eine Flüssigkeit von 1,115 bis 1,125 spec. Gew. oder 30 bis 32,5 p. c. Dies ist gerade die doppelte Stärke einer Alewürze. Diese Flüssigkeit wird in offener oder noch besser in einer Vacuum-Pfanne auf ein spec. Gew. von 1,2 oder etwa 52 p. c. eingedampft. Man filtrirt wieder, um etwas Gyps, sowie eiweissartige Stoffe abzuscheiden. Nunmehr beendigt man die Concentration im leeren Raume, oder in einer mit Dampf geheizten und mit Rührwerk versehenen Pfanne bis zu dickschleimiger Consistenz. Die noch heisse Masse wird nun in Formen ausgegossen, in denen sie erkaltet und hart wird. Man bringt sie in Tonnen und so in den Handel. 78 bis 80 p. c. der Reisstärke können so in Maltose und Dextrin umgewandelt werden. Die Fabricationskosten belaufen sich nicht über 25 bis 30 Schilling für die Tonne. Vortheilhafter ist es natürlich, die concentrirte Lösung der Dextrin-Maltose anzuwenden. Aber in England erlauben dies die Steuergesetze nicht. (Pol. J. **225.** 179.)

Ueber die Einwirkung von Benzylidenchlorid auf Zinkstaub; von Ed. Lippmann und Jos. Hawliczek. Da das Chlor im Chlorid, $C_7H_6Cl_2$, lose gebunden erscheint, so war es möglich, dass durch Elimination desselben mittels Zink C_7H_6 oder ein polymerer Kohlenwasserstoff entsteht. Limpricht zeigte bereits früher, dass das Bittermandelölchlorid, in Dampfform über Natrium geleitet, entchlort wird und dass hierbei Stilben entsteht. Indessen konnte die Einwirkung von Zinkstaub verschieden von jener des Natriums verlaufen, es konnte wie bei Zincke's Reaction unter Abspaltung von Salzsäure der Rest C_7H_4 mit jenem des Lösungsmittels (Benzol, Alkohol etc.) sich verbinden, endlich war die Bildung eines höheren Polymeren, wie z. B. $(C_7H_6)_3$, auch nicht a priori ausgeschlossen.

Bringt man in der Kälte Benzylidenchlorid mit Zinkstaub zusammen, so erfolgt augenblicklich keine sichtbare Einwirkung; nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit schön blau, welche Farbe, äusserst vergänglich, bald verschwindet, um der Bildung harzartiger Körper Platz zu machen. Dieselbe tritt augenblicklich beim Erhitzen unter Entweichen von Salzsäure ein und zwar so heftig, dass jede weitere Untersuchung sehr erschwert wird. Verdünnt man hingegen das Chlorid mit der 3—4fachen Menge gewöhnlichen Alkohols, so erfolgt die Reaction viel gemässigter und die Endproducte erscheinen dann fassbar. Es wurde immer ein Ueberschuss von Zinkstaub angewandt, so dass beispielsweise 16 Grm. Chlorid mit 8—9 Grm. Zink bei Gegenwart von Alkohol in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühler erhitzt wurden. Bald tritt eine heftige Reaction ein, wobei der grösste Theil des Zinkes verschwindet, da dieses in Alkohol lösliches Chlorzink umgesetzt wird. Giesst man nun nach vollendeter Reaction den Kolbeninhalt in mit ClH angesäuertes Wasser, so scheidet sich ein Oel aus, welches leicht von der wässerigen Flüssigkeit getrennt werden kann. Dieses enthält noch etwas regenerirtes Bittermandelöl, welches durch Schütteln mit saurem schwefeligsauren Natrium entfernt wird. Man löst die Doppelverbindung in Wasser und trennt hiervon das sich ausscheidende Oel, welches bald, wenn es hinlänglich getrocknet, zu einem Krystallmagma erstarrt. Letzteres ist von einem Oele durchtränkt, welches, selbst im Vacuum nicht destillirbar, bis jetzt noch nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte. Durch wiederholtes Pressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, schliesslich aus Aether, erhält man farblose Blättchen, die bei 120—124° C. schmelzen, unzersetzt sublimiren, in kaltem Aether

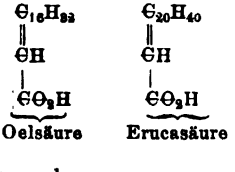
sehr leicht, in verdünntem Alkohol dagegen schwer löslich sind. Ihre Analyse ergab die Formel C_7H_6. Krystallform, Schmelzpunkt machten es wahrscheinlich, dass das Moleculargewicht dieses Kohlenwasserstoffes doppelt so gross, dass er identisch mit dem *Stilben* sei.

Um hierüber Klarheit zu erlangen, wurde versucht, das für Stilben so charakteristische Bromadditionsproduct darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde der Kohlenwasserstoff in Aether gelöst und zu dieser Lösung die einem Moleküle entsprechende Brommenge mittels Scheidetrichter hinzugefügt. Das Brom verschwand unter BrH-Entwickelung. Nach einigen Minuten schieden sich kleine Nädelchen aus, deren Menge sichtlich zunahm. Dieselben sind in kaltem Aether und Alkohol schwer löslich, wurden hiermit gewaschen, um schliesslich aus heissem Benzol umkrystallisirt zu werden. Ihre Analyse ergab $C_{14}H_{12}Br_2$. Dieses Bromid erscheint hiernach identisch mit dem von LIMPRICHT entdeckten Stilbenbromid $C_{14}H_{12}Br_2$; dem Kohlenwasserstoffe kommt dann ein doppelt so grosses Moleculargewicht entsprechend $C_{14}H_{12}$ zu. Die Bildung des Stilbens geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,C_7H_6Cl_2 + 2\,Zk = 2\,ZkCl_2 + C_{14}H_{12}.$$

Ob nach dieser Methode die Darstellung der Homologen des Stilbens aus den entsprechenden Aldehydderivaten gelingt, müssen weitere Versuche zeigen. (Sitzungsber. der Wien. Akad. **74**, 2. Abtheil. 310.)

Ueber das Verhalten der Brassidinsäure gegen schmelzendes Kalihydrat; von G. GOLDSCHMIEDT. In einer im Juli 1875 vorgelegten Abhandlung (1875. 563) hat Vf. die Mittheilung gemacht, dass die höheren Glieder der Oelsäurereihe und deren durch Einwirkung von salpetriger Säure erhaltenen Isomeren, entgegen den bisherigen Erfahrungen, im Stande seien, unter gewissen Bedingungen zwei Atome Wasserstoff zu addiren. Durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur und Druck auf Oelsäure und Erucasäure wurden die bekannten Fettsäuren vom gleichen Kohlenstoffgehalte, Stearinsäure, beziehungsweise Behensäure, erhalten. Dieselben Fettsäuren entstanden bei gleicher Behandlung aus Elaidinsäure und Brassidinsäure. Aus diesem Verhalten wurde, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, welches die Constitution dieser Säuren thatsächlich ist, der Schluss gezogen, dass die Anordnung der Kohlenstoffatome in je zwei der isomeren Verbindungen identisch sei und dass dieselbe Fettsäure aus den verschiedenen ungesättigten Säuren entstehe, indem die doppelten Bindungen der letzteren gelöst und die so disponibel gewordenen Affinitätseinheiten durch zwei Atome Wasserstoff gesättigt werden. Wenn aber der Kohlenstoffkern zweier Verbindungen derselbe ist, so kann die Isomerie derselben, vorausgesetzt dass dieselbe überhaupt auf Structurverschiedenheit beruhe, nur in der verschiedenartigen Gruppirung der anderen Elemente um den Kohlenstoffkern ihren Grund haben, und in unserem Falle könnte dieselbe nur darin bestehen, dass jene zwei Kohlenstoffatome, deren nicht an andere Kohlenstoffatome geknüpften Affinitäten nur theilweise durch Wasserstoff gesättigt sind, in den isomeren Säuren verschiedene relative Stellung einnehmen. Gelänge es, die Stellung dieser beiden Kohlenstoffatome mit Sicherheit festzustellen, so wäre hiermit ein Schritt zur Aufklärung dieser Isomerieverhältnisse gethan. Man pflegt anzunehmen, dass bei ungesättigten Verbindungen der Zerfall, welcher durch das Eingreifen schmelzenden Kalihydrates herbeigeführt wird, zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen Statt finde. Aus der Moleculargrösse der Spaltungsproducte zieht man dann einen Schluss auf die Anzahl der Kohlenstoffatome, welche die durch doppelte Bindung verknüpften Reste enthalten. Schon in der oben citirten Abhandlung hat Vf. daran erinnert, dass man demgemäss, gestützt auf die Thatsache, dass schmelzendes Kalihydrat die Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure, die Erucasäure in Arachinsäure und Essigsäure zerlege, für diese beiden Substanzen folgende Formeln aufgestellt hat:



Obwohl aus einer Angabe von MEYER (1840. 789) hervorgeht, dass Elaidinsäure sich in ihrem Verhalten gegen Kalihydrat von der Oelsäure nicht unterscheide, glaubte Vf. doch, zunächst die Brassidinsäure in dieser Richtung prüfen zu sollen, und da sich hierbei ein MEYER's Angaben analoges Resultat ergab, schien es überflüssig, den Versuch mit Elaidinsäure zu wiederholen.

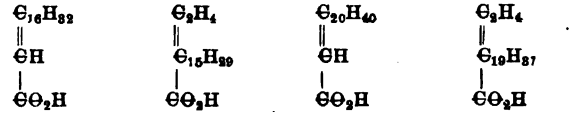
Reine Erucasäure (aus Senföl) wurde zu diesem Zwecke durch Einwirkung salpetriger Säure in Brassidinsäure umgewandelt, diese nach vorausgegangener Reinigung in das Kalisalz überführt, welches dann mit Aetzkali in der Silberschale verschmolzen wurde. Man konnte hierbei dieselben Erscheinungen beobachten, welche FITZ beim Verschmelzen der Erucasäure wahrnahm. Die Einwirkung fand erst bei höherer Temperatur und unter theilweiser Verkohlung Statt.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure eine feste Säure abgeschieden, welche nach dem Reinigen durch das Bleisalz und wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 72° C. schmolz. (Der Schmelzp. der Arachinsäure, für welche die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen, ist nach GÖSSMANN bei 75° C., nach FITZ bei 73°.) Die Verbrennung ergab die Formel $C_{20}H_{40}O_2$. Die Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelsäure die feste Fettsäure abgeschieden war, wurde aus einer Retorte destillirt. Das Destillat hatte eine schwach saure Reaction und zeigte die für Essigsäure charakteristische Reaction mit Eisenchlorid. Auch bei weiteren Versuchen gelang es immer nur qualitativ Essigsäure nachzuweisen, welche bei der hohen Zersetzungstemperatur der

Brassidinsäure weiter zu zerfallen scheint, so dass eine quantitative Bestimmung derselben nicht möglich war, da dem Vf. nur kleine Mengen Materials zur Verfügung standen.

Es ist also durch diese Reaction nicht möglich, die Ursache der Isomerie der Oelsäuren und Elaidinsäuren zu erklären. Will man nicht annehmen, dass hier ein Fall sogen. physikalischer Isomerie vorliege, oder dass der Zersetzung durch Kalihydrat eine Rückbildung der primären Substanz vorausgehe, so könnte man für je zwei der isomeren Säuren allerdings verschiedene Constitutionsformeln aufstellen, die den Thatsachen nicht widersprechen, für deren Wahrscheinlichkeit aber auch keine weiteren Anhaltspunkte gefunden werden dürften.*

Für Oelsäure, Elaidinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure könnte man dem entsprechend die Formeln



annehmen. Diese Formeln würden der Voraussetzung entsprechen, dass die Spaltung zwischen den beiden durch doppelte Affinität verbundenen Kohlenstoffatomen erfolge. (Sitzungsb. d. Wien. Akad. **74**. 2. Abth. 394.)

---

* Wenn diese Formeln wirklich der Ausdruck für die fraglichen Substanzen wären, so konnte man erwarten, dass bei der Zersetzung durch Kalihydrat in dem einen Falle die Gruppe C_2H_4 oxydirt werden müsse, in dem anderen Falle die Gruppe $C_{16}H_{32}$ beziehungsweise $C_{20}H_{40}$. Es schien nicht unwahrscheinlich, dass sich dies bei unter vollkommen gleichen Verhältnissen ausgeführten parallelen Versuchen mit den isomeren Säuren werde beobachten lassen. Vf. hat daher gleiche Mengen Erucasäure und Brassidinsäure (je 25 Grm.) mit gleichen Mengen Kalihydrat bei möglichst gleicher Temperatur verschmolzen, und die Einwirkung in beiden Fällen gleich lange andauern lassen. In dem ersten Falle erhielt er 22 Grm. roher Arachinsäure (Schmelzp. nach einmaligem Umkrystallisiren 62°), im zweiten Falle 21,5 Grm. (Schmelzp. nach einmaligem Umkrystallisiren 60°). In beiden Fällen wurden nur Spuren Essigsäure qualitativ nachgewiesen.

Technische Notizen.

Versuche um die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen äussere Einflüsse zu bemessen, nach Cl. Winkler. Als Versuchsobjecte dienten Speiselöffel aus Aluminium, Silber (0,750) und Neusilber I. Qual., welche ein Jahr lang in völlig gleichmässigen täglichen Gebrauch genommen und in gewissen Zeitabständen gewogen worden waren. Man hatte diese Löffel geflissentlich mit den verschiedensten Speisen in Berührung gebracht und sie nach jeder Benutzung mit Seife abgerieben, in heissem Wasser gewaschen und schliesslich in kaltem Wasser gespült. Zeitweilig waren dieselben auch mit dünner Sodalösung gewaschen worden, so dass sie also täglich mit heissen und kalten, sauren und alkalischen Flüssigkeiten in Berührung gekommen waren. Im Laufe der Zeit trat eine Veränderung im Ansehen der Löffel ein. Das anfänglich schön weisse Aluminium verlor seinen Glanz und nahm todte, blaugraue Färbung an; das Neusilber ward ebenfalls glanzlos, während seine Farbe in ein unangenehmes Graugelb überging u. am besten hielt sich das Silber, indem es nur an Politur, an Weisse aber verhältnissmässig wenig einbüsste. Wiederholte Wägungen ergaben eine mittlere jährliche Abnutzung von 0,630 p. c. beim Aluminium, 1,006 p. c beim Neusilber, 0,403 p. c. beim Silber, und wenn eine so lange andauernde Handhabung überhaupt möglich wäre, so würde der Löffel aus Silber in 248, derjenige aus Aluminium in 158, der Neusilberlöffel in 99 Jahren aufgebraucht sein. Die Löffelform war nur gewählt worden, weil sie am besten Gelegenheit gab, den Grad der chemischen und mechanischen Abnutzung im Vergleiche mit derjenigen anderer erprobten Metalle und Legirungen festzustellen und es zeigt das Ergebniss der mitgetheilten Versuche, dass das Aluminium durchaus nicht so angreifbar ist, wie man zeither immer angenommen hat, dass es sich vielmehr, ähnlich dem Zink, für die verschiedenartigsten Zwecke verwenden lassen würde, wenn man im Stande wäre, es zu niedrigem Preise darzustellen. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **36**. 253.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 40. Chemisches 3. October 1

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Fr. C. G. Müller, Ueber die *Temperatur des aus kochenden Salzlösungen und aus kochendem Wasser entwickelten Wasserdampfes.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1327.)

Becquerel, Neue Untersuchungen über *elektrocapillare Erscheinungen.* (C. r. **85.** 169.)

Aug. Guerout, *Elektrolyse der schwefligen Säure.* Hierbei findet nicht, wie man gewöhnlich annimmt, blos eine einfache Zersetzung in Schwefel u. Sauerstoff Statt, sondern am positiven Pole lässt sich die Bildung von Schwefelsäure und am negativen die von hydroschwefliger Säure beobachten, welche sich indess rasch unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. (C. r. **85.** 225.)

A. F. Berggren, Ueber die *elektrische Leitungsfähigkeit der Elektrolyten.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 499.)

J. Tellinger, Bestimmung der *elektrischen Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten mit constantem Strome.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 510.)

J. G. Wallentin, Weitere Bemerkungen zur *Theorie der Wirkung von Cylinderspiralen mit variabler Windungszahl.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 545.)

G. Ciamician, Ueber die *Spectren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen.* Vf. hat von einer Reihe von Verbindungen Verbindungsspectra erhalten u. findet in Uebereinstimmung mit Lokyer, dass dieselben, sowie die Spectra erster Ordnung der Elemente, ausschliesslich aus Bändern bestehen, und kommt weiter zu dem Schlusse, dass den Molekülen und den Moleculargruppen Bänderspectra und den freien Atomen Linienspectra zukommen. Aus der Vergleichung der Spectren von 31 Elementen zieht der Verf. folgende Schlüsse:

1. Die Spectrallinien chemisch verwandter Elemente entsprechen einander entweder einzeln oder gruppenweise, so dass jede natürliche Gruppe von Elementen ihr eigenes Spektrum hat, welches bei den einzelnen Gliedern derselben nur dadurch verschieden erscheint, dass die homologen Linien nach dem einen oder nach dem anderen Ende des Spektrums verschoben sind; das heisst: an Wellenlänge zu- oder abnehmen, und dass mitunter gewisse Linien oder Liniengruppen zurücktreten.

2. Die Zu- oder Abnahme der Wellenlängen homologer Linien bei chemisch verwandten Elementen hängt mit der Intensität ihrer chemischen lebendigen Kraft zusammen; und zwar entspricht eine grössere Wellenlänge der homologen Linien einer grösseren chemischen lebendigen Kraft des betreffenden Elementes. (Wien. Anz. 1877. 181.)

E. Ketteler, Beiträge zu einer endgültigen Feststellung der *Schwingungsebene des polarisirten Lichtes.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 556.)

G. Hüfner, Ueber eine bequeme Form der *Quecksilberpumpe* nach Sprengel's Princip. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **1.** 629.)

2. Allgemeine Chemie.

L. Liebermann, Ueber die *Einwirkung der Thierkohle auf Salze.* (Sitzungsber. der Wien. Akad. **75.** 2. Abth. 331; C.-Bl. 1877. 289.)

A. Horstmann, Ueber die *Dampfdichte des Ammoniumsulphhydrates.* Bei der Discussion zwischen Troost und Deville über die Dampfdichten und das Avogadro'sche Gesetz stützt sich Letzterer auf eine Annahme, welche vom Vf. bereits im Jahre 1868 widerlegt worden ist (Ann. Chem. Pharm. 6. Suppl, 74). Deville sagt (S. 491): „4 Vol. Ammoniak und 2 Vol. Schwefelwasserstoff geben 4 Vol. neutrales Sulphhydrat", was einer Condensation von $^2/_3$ entsprechen würde. Vf. hat indess a. a. O. gezeigt, dass sich beide Gase bei Temperaturen zwischen 50 und 80° stets ohne Condensation verbinden, in welchem Verhältnisse man sie auch immer mischen möge. (C. r. **85.** 229.)

Goldschmiedt und **Ciamician**, Ueber eine *Modification der Dampfdichtebestimmung* (Sitzungsber. d. Wien. Akad. **75.** 2. Abth. 431; C.-Bl. 1877. 353.)

3. Anorganische Chemie.

Jul. Thomsen, Die *Zusammensetzung des krystallisirten wasserhaltigen Jodbariums.* Das Salz wurde durch Auflösen von kohlens. Baryt in reiner farbloser Jodwasserstoffsäure und Concentration der Flüssigkeit, bis diese oberflächlich zu krystallisiren begann, dargestellt. Die Krystallisation verlief ganz regelmässig und man erhielt zolllange, fast ungefärbte, stark gestreifte Prismen in reichlicher Menge. Das Salz hatte ganz die von Croft beschriebenen Eigenschaften und auch den von diesem angegebenen Wassergehalt $BaJ_2 + 7 H_2O$. Werther hat später ein Salz beschrieben, welches aus kleinen Krystallnadeln bestand und nur 2 Mol. Krystallwasser enthielt. Ein solches vermochte Vf. nicht darzustellen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1343.)

K. Heumann, *Einwirkung der Haloidalkalien auf Silber-Ultramarin.* Vf. theilt vorläufig mit, dass es ihm gelungen ist, durch Behandlung des von ihm dargestellten Silberultramarins mit Chlor-, Brom- und Jodalkalien auf trocknem wie auf nassem Wege Ultramarine darzustellen, welche Kalium, Natrium, Lithium etc. an Stelle des Silbers enthalten und eine blaue oder grüne Farbe besitzen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1345.)

F. W. Shaw und **Th. Carnelley**, Ueber den *Einfluss des Schwefelammoniums auf die Wirkung verschiedener Lösungen auf Kupfer.* (J. Chem. Soc. **31.** 1877. 642; C.-Bl. 1877. 257.)

M. M. P. Muir, Ueber *Wismuthverbindungen.* 4. Thl. (J. Chem. Soc. **31.** 1877. 645; C.-Bl. 1877. 19. 339. 386.)

E. Wehrlin und **E. Giraud**, Ueber einige *Titanverbindungen*: $TiPCl_9$, $TiPCl_7O$, $TiCl(C_2H_5O)_3PO_4H_3$, $TiCl(C_2H_5O)_3PO_4H_3$, $TiO(C_2H_5O)_2PO_4H_3$, $TiO_2PO_4H_3$, $TiCl_2(C_2H_5O)_2$. (C. r. **85.** 288.)

4. Organische Chemie.

P. Claesson, Ueber die *Einwirkung von Rhodankalium auf Verbindungen der Monochloressigsäure.* 1. Ueber *Rhodanessigsäure.* Vf. zeigt, dass die von Heintz dargestellte Sulphocyanessigsäure (1865. 1141) identisch ist mit Volhard's Senfölessigsäure (J. pr. Chem. [N. F.] **9.** 6). Sie wurde durch Einwirkung von Rhodankalium auf monochloressigs. Natrium dargestellt. Ebenso entsteht sie durch Einwirkung von Rhodankalium auf die Aetherarten der Chloressigsäure. Sie nimmt äusserst leicht Wasser auf und geht damit in die nachher zu besprechende Carbaminthioglykolsäure über, und bei Wechselwirkung ihrer Salze mit Silber-, Quecksilber- oder Kupfersalzen in wässeriger Lösung entsteht Thioglykolsäure.

2. *Carbaminthioglykolsäure.* Dieselbe entsteht, wenn man die Rhodanessigsäure aus ihren Salzen in wässeriger Lösung frei macht, wo sie sich dann durch Aufnahme von Wasser bildet. — 3. Ueber *Senfölessigsäure.* Diese wurde von Volhard durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Sulphocarbamid dargestellt. Ihre Identität mit der Sulphocyanessigsäure hat Vf. durch genaue vergleichende Untersuchungen festgestellt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1346.)

A. C. Prehn, Ueber die *aus Citraconsäure und Mesaconsäure entstehende Crotonsäure.* (Ann. Chem. **188.** 42; C.-Bl. 1875. 151. 307.)

L. Paul, Ueber die *Methakrylsäure.* (Ann. Chem. **188.** 52; C.-Bl. 1876. 227.)

G. Wyss, Zur Kenntniss des *Glyoxalins*: Darstellung; Einwirkung von Chloracetyl, Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl; Einwirkung von Bromäthyl; Einwirkung von Chlorbenzyl; Einwirkung von Oxydationsmitteln und reducirenden Agentien; ferner von Brom. Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf tribromglyoxalinsaures Silber. Darstellung des Methylglyoxalins; Aethylglyoxalin. Einwirkung von Silbernitrat auf Glyoxalin. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1365.)

R. Fittig und **Al. Landolt**, Beiträge zur Kenntniss der *Additionsproducte aus Ita-, Citra- und Mesaconsäure.* (Ann. Chem. **188.** 71; C.-Bl. 1876. 706.)

Ludw. Dorn, Ueber das *Verhalten der Fumarsäure und Maleïnsäure gegen rauchende Bromwasserstoffsäure.* (Ann. Chem. **188.** 87; C.-Bl. 1876. 227.)

R. Fittig, Ueber die *Xeronsäure*, ein neues Derivat der Citronensäure. (Ann. Chem. **188.** 59; C.-Bl. 1876. 258.)

G. Niederist, Ueber die *Einwirkung von Wasser auf die Haloidverbindungen der Alkoholradicale.* Forts. von S. 372. Vf. hat gefunden, dass Methyljodür durch Erhitzen auf 100° mit der 16fachen Menge Wasser leicht in Jodwasserstoffsäure und Methylalkohol umgesetzt werde. Ebenso erhält man aus Allyljodür bei analoger Behandlung Jodwasserstoffsäure und Allylalkohol, man mag das Erhitzen in verschlossenen Gefässen oder in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben vornehmen. Weiter hat derselbe eine grössere Menge Aethylenglykol aus Aethylenbromür und Wasser dargestellt und so die Brauchbarkeit der Methode zur Gewinnung von Glykol erprobt. Mit der Untersuchung des Verhaltens von Propylenbromür gegen Wasser ist er nunmehr beschäftigt, und sei schon jetzt angeführt, dass hierbei neben viel Aceton nur wenig Propylglykol erhalten werden zu können scheint. Auch mit Amylenbromür sind Versuche im Gange. — Aus Benzylchlorid wird, wenn man es mit viel Wasser bei relativ niederer Temperatur erhitzt, leicht reiner Benzylalkohol gewonnen und beträgt die Ausbeute an 80 p. c., während gleichzeitig eine geringe Menge sehr hoch siedender Producte gebildet wird. (Wien. Anz. 1877. 176.)

M. Conrad, Ueber *Acetsuccinsäureester* und dessen Derivate. (Ann. Chem. **188.** 217; C.-Bl. 1874. 532.)

C. O. Cech, Beiträge zur Kenntniss des *Chloralhydrates.* (Sitzungsb. d. Wien. Akad. **75.** 2. Abth. 299; C.-Bl. 1877. 435.)

E. Rennard, Darstellung des *Tetraäthylammoniumhydroxydes.* (Pharm. Ztschr. für Russl. **16.** 417.)

Ad. Baeyer, Ueber das *Furfurol.* 3. Mitth. (vgl. S. 388.) Pimelinsäure aus Furons.; Hydrofuronsäure, $C_7H_{10}O_5$; Einwirkung von Barythydrat auf Furonsäure; Constitution der Furfurolgruppe. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1358.)

Ad. Baeyer u. **P. Tönnies**, Ueber *Furfurangelicasäure und Furfurbutylen.* Furfurol wird mit normalem Buttersäureanhydrid und buttersaurem Natron 12 Stunden lang, zuletzt bis auf 180°, erhitzt, wobei Furfurangelicasäure, $C_4H_3O.CH{=}CH.CH_3.CO_2H$, entsteht. Durch Natriumamalgam wird dieselbe leicht zu normaler Furfurvaleriansäure reducirt. — Furfurbutylen entsteht, wenn man Isobuttersäureanhydrid u. isobutters. Kali mit Furfurol erhitzt. Seine Formel ist $C_4H_3O.CH{=}CH.CH_3.CH_3$. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1364.)

P. Jannasch, *Darstellung des Durols vom Paradibrombenzol* aus. Festes Dibrombenzol wurde durch Behandlung mit Jodmethyl und Natrium in Paraxylol umgewandelt u. aus diesem das Dibromderivat dargestellt. Die gereinigte und aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung (Schmelzp. 75,5°) wurde dann nach der vom Vf. früher (1874. 404; 1875. 308) beschriebenen Methode methylirt, und aus dem so gewonnenen Kohlenwasserstoffgemenge konnte das Durol durch fractionirte Destillation leicht abgeschieden werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1354.)

Lieben und **Janecek**, Ueber *normalen Hexylalkohol und normale Oenanthylsäure.* (Sitzungsber. d. Wien. Akad. **75.** 2. Abth. 345; C.-Bl. 1877. 293.)

Osc. Hartmann, Ueber *Derivate der Paraoxybenzoësäure.* Frühere Versuche, welche Vf. auf Veranlassung Kolbe's unternommen hatte (1874. 621), versprachen für die Gewinnung grösserer Mengen Paroxybenzoësäure gleich günstige Erfolge wie die, welche Kolbe für die künstliche Bereitung der Salicylsäure bereits erreicht hatte. Vf. hat sich deshalb eingehender mit diesem Gegenstande beschäftigt und theilt seine Beobachtungen über die Darstellung dieser Säure sowie über die Eigenschaften einiger Derivate derselben mit. Das abweichende Verhalten des Phenolkaliums hat einige Abänderungen in der Darstellung nöthig gemacht, und als bestes Verfahren hat sich schliesslich folgendes ergeben. Das Phenol wird nicht mit Kalilauge, sondern mit festem Kalihydrat in einer flachen eisernen Schale erhitzt und bei ziemlich starkem Feuer unter Umrühren so lange eingedampft, bis die Masse anfängt sich zu kleinen Knollen zusammenzuballen. In diesem Zustande ist das Product nicht wasserfrei, sondern enthält ca. 10 p. c. Wasser. Die Hauptsache ist nun im richtigen Momente mit dem Erhitzen aufzuhören, weil ein noch zu feuchtes Phenolkalium eine schlechte Ausbeute an Paraoxybenzoësäure liefert, zu spätes Aufhören mit dem Erhitzen aber eine gefährliche Zersetzung des Phenolkaliums verursacht. Die Farbe des Productes ist, wenn die Mischung richtig war, ziemlich hellrothbraun; zu helle Farbe deutet auf Feuchtigkeit, zu dunkele (Chocoladenfarbe) auf theilweise Zersetzung. Was nun die Einwirkung der Kohlensäure betrifft, so muss dieselbe erst bei 180° beginnen, da bei niedrigerer Temperatur immer nur Salicylsäure entsteht. Am besten gelang die Umwandlung, indem man das Phenolkalium in der Retorte zuerst im Wasserstrome bis auf 180° erhitzte und dann die Kohlensäure ganz allmälig zutreten liess. Die Ausbeute war gut: Man erhielt aus 8 Grm. Phenolkalium 4,1 Grm. wenig gefärbter Säure statt der berechneten 4,7 Grm. Luftzutritt

muss vermieden werden, weil sonst die Ausbeute sogleich herabsinkt. Zur Darstellung grösserer Mengen bediente sich Vf. einer röhrenförmigen Eisenretorte von ca. 10 Cubikmtr. lichter Weite, in welche ein etwas kürzeres Siebrohr mit umgebogenen Rändern von etwa 9 Cubikmtr. Durchmesser passte. An beiden Enden ist die Eisenretorte mit grossen doppelt durchbohrten Stopfen verschliessbar. Wird von der einen Seite Kohlensäure zugeführt, so kann diese die mit dem Phenolkalium beschickte Siebröhre von allen Seiten umspülen und das gebildete Phenol kann auf der anderen Seite ungehindert in die Vorlage abdestilliren. Ist dies in der berechneten Menge geschehen, so lässt man die Retorte im Kohlensäurestrome erkalten; die Siebröhre wird herausgenommen, entleert und kann nun mit neuem Phenolkalium beschickt werden. Durch Salzsäure wird aus der wässerigen Lösung des Retorteninhaltes die Paraoxybenzoësäure als braunes krystallinisches körniges Pulver ausgefällt. Die Krystalle der Säure sind monoklin. Sie wurden durch von Reusch in Tübingen gemessen. Das Verhalten der Säure stimmt ganz mit den bisherigen Angaben überein. Vf. stellte das Natron-, Ammoniak-, Kalk-, Baryt-, Strontian-, Cadmium- und Zinksalz dar, analysirte dieselben und giebt eine Beschreibung davon.

Paraoxybenzamid, $C_6H_4.CONH_2.OH$, wurde durch Behandlung von Paraoxybenzoësäureäthyläther, $C_6H_4.COOC_2H_5.OH$, mit conc. Ammoniak unter höherem Drucke und bei hoher Temperatur erzeugt. Der Aether selbst war durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure gewonnen worden. Er schmilzt unter Wasser beim Erwärmen und löst sich in kochendem Wasser in geringer Menge, ist fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Chloroform und Benzin, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; Schmelzp. 116°. Das Amid krystallisirt aus der wässerigen Lösung in feinen, haarähnlichen Nadeln oder bei langsamem Erkalten in derben, stark glänzenden, oft 3—4 Cmtr langen Nadeln mit rhombischem Querschnitte, schmilzt bei 172°, ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, fast ganz unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin; es besitzt sowohl basische als auch saure Eigenschaften. Verf. stellte das Natronsalz $C_6H_4COONH_2ONa$ und das zweifachsalzsaure Salz $C_6H_4.COONH_3.OH + 2HCl$ dar.

Paraoxybenzoësäurenitril oder *Paracyanphenol*, $C_6H_4.ON.OH$, bildet sich aus dem Amide, besser noch aus dem Ammoniaksalze der Säure durch rasche Destillation mit Phosphorsäureanhydrid. Es krystallisirt nach Messungen von Reusch's in kleinen rhombischen Tafeln, vereinigt die Eigenschaften der Nitrile und Phenole, und hat grosse Aehnlichkeit mit dem Metacyanphenol von Griess, dagegen nur wenig mit dem sog. Salicylamid von Limpricht. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 35.)

Em. Fischer, Ueber *aromatische Hydrazinverbindungen*. 6. Mitth. Formel des Phenylhydrazins; Einwirkung desselben auf Furfurol; Phenylhydrazin und Cyangas; Einwirkung von Schwefel auf Phenylhydrazin; Phenylhydrazin und Diazobenzol; Phenylhydrazin und Jod; Umwandlung der Hydrazine in Diazokörper. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1331.)

W. v. Miller, Ueber die *chemischen Verbindungen im flüssigen Styrax*. 1. Abhandlung. (Ann Chem. **188**. 184; C.-Bl. 1876. 309.)

J. de Montgolfier, Ueber eine neue Art der *Umwandlung des Camphers in Camphen*. Bekanntlich giebt die Chlorverbindung, welche man durch Einwirkung von PCl_5 auf Campher erhält, beim Erwärmen Chlorwasserstoff ab und verwandelt sich in Cymol; man kann ihr indess auch das Chlor allein entziehen und sie dadurch in ein krystallinisches Camphen umwandeln. Zu diesem Zwecke braucht man das Chlorid nur mit Natrium zu behandeln, wobei dann folgende Reaction eintritt:

$$C_{20}H_{10}Cl_2 + Na_2 = 2NaCl + C_{20}H_{16}.$$

Man schmilzt die Chlorverbindung $C_{20}H_{10}Cl_2$ unter Zusatz von Natrium in einer Retorte und erhitzt gelinde. Bald tritt eine lebhafte Reaction ein und Camphen destillirt über, begleitet von etwas Cymol. Das durch nochmalige Destillation gereinigte Product besitzt die Zusammensetzung, den Siedepunkt, Geruch und auch die charakteristische Weichheit eines Camphens; nur der Schmelzpunkt stimmt nicht ganz genau, denn trotz wiederholter Reinigung ist es nicht gelungen, denselben unter 57—59° (statt 45—47°) herabzudrücken. Dieses Camphen verbindet sich mit Chlorwasserstoff zu einem krystallinischen, bei 147° schmelzenden Chlorhydrat, welches mit alkoholischem Kali oder auch blos mit Wasser behandelt wieder in Camphen übergeht. Das neue Camphen besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = + 44° 20'$. Riban und Vf. haben bereits früher verschiedene Wege zur Umwandlung von Borneol in Camphen angegeben, doch war das so erhaltene Product stets inactiv. Bekanntlich geht das Camphen bei der Oxydation durch Chromsäure in Campher über: Durch die Bildung eines activen Camphens aus Campher unter den vorgenannten Bedingungen ist auf möglichst directem Wege die Umkehrung dieser Synthese realisirt. Die oben erwähnte Differenz im Schmelzpunkte deutet vielleicht eine Isomerie an, wodurch sich auch gewisse Beziehungen des Rotationsvermögens erklären könnten. Vf. hat dem gechlorten Producte, welches durch die Einwirkung von PCl_5 auf Campher entsteht, in Uebereinstimmung mit Gerhardt die Formel $C_{20}H_{16}Cl$ gegeben, im Widerspruch mit Pfaundler, welcher die Formel $C_{20}H_{15}Cl$ annimmt (186. 849). Die Reaction würde dann, wie Gerhardt annimmt,

$$C_{20}H_{16}O_2 + PCl_5 = PO_2Cl_3 + C_{20}H_{16}Cl_2$$

sein. Wäre die andere Formel richtig, so würde sich die Umwandlung in Camphen durch Einwirkung von Natrium auf das gechlorte Product nicht erklären lassen. Pfaundler hat übrigens (a. a. O.) bemerkt, dass das Product $C_{20}H_{16}Cl_2$ leicht Chlorwasserstoff abgiebt und in $C_{20}H_{15}Cl$ übergeht; es kann deshalb nicht überraschen, dass man unter Anwendung der obigen Verhältnisse bei der Reaction Salzsäureentwickelung beobachtet, wenn nicht die nöthigen Vorsichtsmaassregeln zur Mässigung derselben angewendet werden. Die Verbindung $C_{20}H_{15}Cl$ ist nicht inactiv, wie angegeben worden, sondern besitzt ein geringes Rotationsvermögen nach links $[\alpha]_D = -4°$. Mit Natrium verwandelt es sich in Camphen, welches stark mit Cymol gemischt ist. — Vf. bemerkt schliesslich, dass seine Arbeit bereits vollendet war, als ihm die Notiz von V. Meyer und Petri (S. 469) bekannt wurde. (C. r. **85**. 286.)

E. v. Sommaruga, Ueber *Isatinderivate*. Vf. weist in seiner Abhandlung nach, dass durch die Einwirkung von Ammoniak auf Isatin unter höherem Drucke drei Verbindungen entstehen, und drückt deren Bildung durch die Schemate aus:

$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin}} + 2NH_3 = 2H_2O + \underbrace{C_{16}H_{12}N_4O_2}_{\text{Isatindiamid}} \text{ und}$$

$$\underbrace{4C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin}} + 7NH_3 = 7H_2O + \underbrace{C_{16}H_{14}N_6O_3}_{\text{Oxydiimido-diamidoisatin}} + \underbrace{3C_{16}H_{11}N_3O_2}_{\text{Desoxyimido-isatin}}$$

Das *Isatindiamid* ist nicht mit dem von Laurent beschriebenen Imesation, das die gleiche empirische Formel besitzt, identisch; es hat basischen Charakter, liefert mit Säuren indess nur basische Salze, von denen das Hydrochlorat $C_{16}H_{12}N_4O_2,HCl$ u. das Nitrat $C_{16}H_{12}N_4O_2,HNO_3$ untersucht wurden. Die dargestellten Verbindungen machen es sämmtlich wahrscheinlich, dass die moleculare Grösse des Indigos nicht C_8H_5NO, sondern das Doppelte beträgt. Ueber die Zersetzungsproducte der neuen Verbindungen speciell mit Rücksicht auf die Constitution des Indigos werden weitere Mittheilungen in Aussicht gestellt. (Wien. Anz. 1877. 175.)

H. Skraup, Ueber das *Cinchonin*. Vf. hat gefunden, dass das durch sehr oft wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigte Alkaloid in seiner Zusammensetzung wesentlich von der gegenwärtig geltenden Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ abweicht. Zahlreiche Analysen verschiedener Fractionen der freien Base, des Chlorhydrates, Jodhydrates, des Sulphates und des Platindoppelsalzes lehrten, dass die schon von Laurent aufgestellte Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ die richtige sei. Die in Alkohol leichter löslichen Fractionen des käuflichen Cinchonins erwiesen sich gegen Kaliumpermanganat widerstandsfähiger als jene, die zuerst herauskrystallisirten, und durch fractionirte Fällung und Krystallisation der Tartrate gelang es, eine Base zu erhalten, deren Sulphat in dünnen Prismen, deren Tartrat in längeren und feineren Nadeln anschoss, als das betreffende Cinchoninsalz, und die nach $C_{19}H_{24}N_2O$ zusammengesetzt gefunden wurde. Dieselbe ist wahrscheinlich identisch mit dem von Caventou u. Willm dargestellten Hydrocinchonin, sowie auch mit dem Hydrocinchonin von Zorn. Das Studium der Einwirkung von Chamäleonlösung auf käufliches Cinchonin lehrte, dass letztere stets unter geringer Gasentwicklung vor sich gehe, dass ausser den von Caventou und Willm beschriebenen Reactionsproducten Ameisensäure, ohne Spuren anderer Fettsäuren gebildet werde. Ameisensäure und Cinchotenin sind überwiegend die Hauptproducte der Reaction, welche darum in erster Linie nach der Gleichung

$$C_{19}H_{22}N_2O + O_4 = C_{18}H_{20}N_2O_3 + CH_2O_2$$

verläuft. Die Menge des von dem Kaliumpermanganat gelieferten Sauerstoffes stimmt mit der von dieser Gleichung erforderten sehr gut überein, während bei Annahme, dass der Process nach

$$C_{20}H_{24}N_2O + O_6 = C_{18}H_{20}N_2O_3 + 2CH_2O_2$$

verlaufen würde, die in Wirklichkeit nöthige Menge von Chamäleonlösung geringer als die theoretisch nothwendige wäre. (Wien. Anz. 1877. 175.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

I. Pasteur, Notiz über den Bastian'schen Versuch bezüglich der *Bildung von Organismen in durch Kali neutralisirtem Harne*. Vf. theilt neue Versuche mit, welche darthun, dass sich unter den von Bastian angegebenen Verbindungen keine Organismen im Harne bilden. (C. r. **85**. 178.)

Jos. Böhm, Ueber die *Verfärbung grüner Blätter im intensiven Sonnenlichte*. (Landw. Vers.-St. **20**. 463.)

O. Kellner, Versuche über die *Verwerthung des norwegischen Fischguano*. Nachdem durch Versuche in Proskau festgestellt worden war, dass die Poteïnsubstanz des Fischguano,

als Futtermittel verwendet, in beträchtlichem Maasse verdaut und assimilirt werden kann, untersuchte Vf., ob auch die Phosphorsäure des Fischguano, die bekanntlich ihrem grössten Theile nach unlöslich ist, im Darmcanale Veränderungen bezüglich ihres Düngewerthes erleidet. Es ergab sich, dass von der im Fischmehle verzehrten Phosphorsäure 51,60 p. c. in den trockenen Excrementen löslich waren. Die langsame Verwesung, welcher der Koth beim Aufbewahren im Düngerhaufen unterliegt, scheint die Löslichkeit der Phosphorsäure noch zu erhöhen. Für die praktische Anwendung und Verwerthung des Fischmehles dürfte sich aus den vorgeführten Untersuchungen Folgendes ableiten lassen: Die in dem gedämpften und entfetteten Fischmehle zu 49,53 p. c. (von der lufttrockenen Substanz) enthaltenen stickstoffhaltigen Bestandtheile sind sehr leicht verdaulich und wurden von Schafen zu 90 p. c. resorbirt. Durch die Auflösung der organischen Substanz der Fischknochen werden die phosphorsäurehaltigen Aschenbestandtheile in dem Zustande feiner Vertheilung blossgelegt und sind leichter auflösbar als in dem ursprünglichen Fischmehle; von kohlensäurehaltigem Wasser, dem natürlichen Lösungsmittel des Bodens, wurden 67 p. c. der im Futter verabreichten Phosphorsäure aufgenommen. Ferner scheint durch die Verwesung des Mistes auf seiner Lagerstätte die Löslichkeit der Phosphorsäure noch erhöht zu werden. Es empfiehlt sich demnach unter allen Umständen, das Fischmehl erst den Verdauungscanal unserer Nutzthiere passiren zu lassen, indem es so einerseits zum Aufbau des Körpers beiträgt, und andererseits in Bezug auf seinen Düngerwerth vortheilhaft verändert wird. (Landw. Vers.-St. **20.** 423.)

H. P. Armsby, Ueber die *Absorption von Basen durch den Boden.* Vf. hat Versuche mit verschiedenen Salzlösungen ausgeführt und dadurch Folgendes festgestellt. Die Absorption von Basen aus Salzlösungen besteht in einer Wechselzersetzung der Salze mit den wasserhaltigen Silicaten des Bodens. Diese ist partiell und variirt ihrer Grösse nach mit der Concentration der Salzlösungen und dem Verhältniss zwischen den Volumen derselben und der Menge des angewandten Bodens. Die Ursache dieser Schwankungen beruht wahrscheinlich in einer Massenwirkung oder in dem Streben der Reactionsproducte, durch umgekehrte Zersetzung wieder die ursprünglichen Verbindungen zu geben, so dass das Ende der Reaction einem Gleichgewichtszustande entspricht. (Amer. Journal [3] **14.** 25.)

Ch. Richet, Ueber die *Natur der Säuren im Magensafte.* Aus des Vf's. Untersuchungen ergiebt sich, dass die in Aether lösliche organische Säure des Magensaftes wenigstens ihrer grössten Menge nach Fleischmilchsäure ist. (C. r. **85.** 155.)

A. Adamkiewicz, Die *Natur und der Nährwerth des Peptons.* (Med. C.-Bl. **15.** 635.)

7. Analytische Chemie.

G. Lunge, Ueber die *Bestimmung der salpetrigen Säure und Salpetersäure.* (Pol. J. **225.** 182. 284.)

Ad. Carnot, Ueber *Bestimmung des Kalis.* Vf. giebt einige Vervollständigungen zu seiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand (vgl. S. 552). Nach dieser Methode lassen sich die meisten Bestimmungen, welche bei agriculturchemischen oder industriellen Untersuchungen vorkommen, in wenig Stunden ausführen, und zwar keineswegs auf Kosten der Genauigkeit. Sind in der zu bestimmenden Substanz nur Alkali- oder Ammoniaksalze vorhanden, so verfährt man einfach in der beschriebenen Weise. Der Gang der Untersuchung wird auch nicht durch die Gegenwart von Kalk- oder Magnesiumsalzen geändert; nur wenn neben Magnesia zugleich Sulphate vorhanden sind, so ist es vortheilhaft, zuerst den grössten Theil der Schwefelsäure durch Chlorbarium zu beseitigen oder durch Zusatz eines Ammoniaksalzes ein Ammoniummagnesium-Doppelsalz zu bilden und die Analyse durch Wägung des Schwefelwismuths zu beendigen. Auch die Gegenwart von Aluminium erschwert die Anwendung der Methode nicht, sobald keine Sulphate vorhanden sind. Ist Letzteres der Fall, so entsteht durch Zusatz von Alkohol ein Niederschlag von alkalihaltigen Doppelsulphaten; man wird in diesem Falle das Aluminium durch überschüssiges Ammoniak ausfällen und letzteres durch Erhitzen mit Salpetersäure beseitigen. Dasselbe Verfahren findet auch Anwendung, wenn Phosphate zugegen sind, wie z. B. bei der Untersuchung von Guano und anderen Düngemitteln etc. In diesem Falle aber ist es rathsam, zuvor etwas Chlorcalcium hinzuzufügen, falls der bereits vorhandene Kalk nicht ausreichend sein sollte, um alle Phosphorsäure niederzuschlagen. In dem oben genannten Falle, wenn die Lösung Aluminiumsulphat enthält, kann man die Schwefelsäure auch durch Zusatz von Bleinitrat in geringem Ueberschusse ausfällen, welch letzteren man dann durch einige Tropfen Salzsäure beseitigt. Die geringe Menge Blei, welche hiernach noch in der Flüssigkeit gelöst bleibt, wird im Laufe der weiteren Behandlung successive durch Alkohol als Chlorid oder als Doppelhyposulphit von Blei und Kalk gefällt, darauf durch reines Wasser gelöst und endlich von Neuem mit dem Wismuth niedergeschlagen, nachdem die Flüssigkeit nach Hinzufügung einiger Tropfen Schwefelsäure gekocht worden. Schliesslich scheidet man den Kalk als Carbonat ab und wägt das Kaliumsulphat. Auf diese Weise vermeidet man jeden Alkaliverlust, der beim Abscheiden der Thonerde durch Ammoniak eintreten kann.

Das Charakteristische der neuen Methode besteht darin, gleich zuerst bei der Analyse das Kali zu isoliren, ohne vorher die anderen Basen zu fällen. Hierdurch spart man nicht nur viel Zeit, sondern vermeidet auch alle die Verluste, welche dadurch entstehen können, dass immer etwas Kali beim Fällen der übrigen Basen mit niedergerissen werden kann, wenn letztere im Ueberschusse vorhanden sind. Demgemäss konnte Vf. seine Methode auch anwenden, um das Kali in verschiedenen Gusseisensorten sowie in Eisen- und Manganerzen aufzusuchen, resp. zu bestimmen. Da man die genannten Metalle nicht zu fällen braucht, so konnte man grosse Mengen (bis zu 10 Grm.) in Arbeit nehmen. Das Manganchlorür, welches beim Auflösen eines manganhaltigen Minerals in Salzsäure entsteht, verursacht keine Schwierigkeiten, wohl aber das Eisenchlorid. Diesem Uebelstande hilft man dadurch ab, dass man dasselbe durch metallisches Zink reducirt. Es gelang dem Vf. in 10 Grm. eines Manganeisenerzes 0,021 Grm. Kali nachzuweisen. Dagegen konnte in verschiedenen Proben von weissem und grauem Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen kein Kali aufgefunden werden. (C. r. **85**. 301.)

A. Ditte, Ueber die *Trennung des Eisens, Chroms und Urans.* Man schlägt die drei Metalle aus ihrer gemischten Lösung mit Ammoniak als Oxyde nieder und treibt durch Kochen alles freie Ammoniak aus, welches einen Theil des Chromoxydes gelöst enthalten könnte. Darauf werden die Oxyde gut ausgewaschen, geglüht und in eine Porzellanröhre gebracht, in welcher man sie unter Durchleitung eines Wasserstoffstromes stark erhitzt. Das Eisenoxyd wird hierdurch zu metallischem Eisen und das Uranoxyd zu Uranoxydul reducirt, während das Chromoxyd unverändert bleibt. Man wägt das Gemenge, bringt es in die Röhre zurück, leitet einen Strom Chlorwasserstoffgas hindurch und glüht von Neuem. Die Oxyde des Urans und Chroms bleiben hierbei vollständig unverändert und ihr Gewicht erleidet keine Zunahme; das Eisen dagegen verflüchtigt sich vollständig als Eisenchlorür, welches sich in schönen weissen Krystallen an einer weniger heissen Stelle der Röhre absetzt. Nach $1^1/_2$—2 Stunden lässt man das Schiffchen in einem Wasserstoffstrome, durch welchen man alle Salzsäure austreibt, erkalten und wägt das Gemenge von Chromoxyd und Uranoxydul. Hiernach behandelt man dasselbe mit reiner Salpetersäure, von welcher das Uranoxydul unter Entwickelung salpetriger Dämpfe und Bildung von Urannitrat sofort angegriffen wird. Es ist vortheilhaft, eine kurze Zeit zu erwärmen, um sicher zu sein, dass das Chromoxyd keine Spur von Uran zurückhält. Dann filtrirt man jenes ab, wäscht, glüht und wägt. Auf diese Weise hat man jedes der drei Oxyde direct bestimmt. Man kann die erhaltenen Resultate leicht controliren, indem man durch die Röhre einen Strom von Wasserdampf, der mit Salzsäuregas beladen ist, leitet. Dieser nimmt das Eisenchlorür hinweg, welches sich zugleich mit dem Wasser condensirt und in der Lösung in bekannter Weise bestimmt werden kann. Was das Uranoxyd betrifft, so fällt man es aus seinem Nitrate durch überschüssiges kohlensäurefreies Ammoniak, glüht den Rückstand zuerst an der Luft, um das Ammoniak zu beseitigen, und dann in Wasserstoff, um das Oxyd in reines Oxydul zu verwandeln. (C. r. **85**. 281.)

J. Riban, Ueber einige *Eigenschaften der Platinsulphide in analytischer Beziehung.* Vf. theilt Versuche mit, aus denen sich Folgendes ergiebt: 1. Das Platinsulphid PtS_2, mag es in der Kälte oder bei der Temperatur des Wasserbades dargestellt sein, ist für sich oder wenigstens bei Abwesenheit von Metallen der beiden ersten analytischen Gruppen in Schwefelalkalien unlöslich. Es stellt sich daher in die zweite Gruppe an die Seite des Quecksilbers. 2. Es gelingt dagegen beträchtliche Mengen von Schwefelplatin zu lösen, wenn man eine Lösung von Platinchlorid tropfenweise zu einem Sulphide setzt, oder wenn man ein Gemenge von Schwefelplatin und einem trockenen alkalischen Sulphide in der Rothglühhitze schmilzt; doch sind dies keine in der analytischen Chemie normal vorkommenden Processe. 3. Das Platinsulphid löst sich in beträchtlicher Menge in Schwefelalkalien bei Gegenwart von Metallen der ersten Gruppe, und zwar um so reichlicher, je grösser die Menge der letzteren ist. 4. Das Platinsulphid wird bei Gegenwart von Metallen der zweiten Gruppe von Ammoniummonosulphid nicht gelöst, wohl aber durch Ammoniumtrisulphid, doch weniger als Schwefelkupfer. 5. Das Platinsulphür, PtS, kann je nach seinem physikalischen Zustande und nach der Natur oder der Schwefelungsstufe des Lösungsmittels als unlöslich oder als löslich angesehen werden; aber diese Salze begegnen dem analytischen Chemiker selten und können leicht in Platinsulphid umgewandelt werden. 6. Beim praktischen Gange der Analyse muss man das Platin sowohl in der ersten als auch in der zweiten Gruppe, besonders in letzterer suchen, wo es sich oft seiner ganzen Menge nach oder doch zum grössten Theile neben Quecksilber findet. Die Nachweisung des Metalles in der ersten Gruppe ist bekannt. Um es in der zweiten aufzufinden, genügt es, die Sulphide mit siedender verdünnter Salpetersäure zu behandeln; die Sulphide des Quecksilbers und Platins bleiben darin ungelöst; nach dem Trocknen werden sie in eine kleine, enge, an dem einen Ende geschlossene Röhre gebracht. Durch Erhitzen bildet sich dann ein Ring von Schwefelquecksilber und ein fester Rückstand von Schwefelplatin bleibt. Man trennt beide durch Zerbrechen der Röhre. Der Quecksilberring wird in Königswasser gelöst etc. Der Platinrückstand, welcher fast unan-

greifbar durch Königswasser ist, löst sich darin leicht, wenn man ihn einige Zeit lang glüht, wodurch das Schwefelplatin zu Platin reducirt wird. (C. r. **85**. 283.)

J. Munk, Zur *Bestimmung des Ammoniaks im Harne.* Die Brauchbarkeit des in der Regel angewendeten Neubauer-Schlösing'schen Verfahrens zur Ammoniakbestimmung ist, was seine Anwendung beim Harne, namentlich Hundeharne, betrifft, in neuerer Zeit verschiedentlich angezweifelt worden. Vf. hat die Methode mit der directen Fällung durch Platinchlorid verglichen. Es ergab sich Folgendes: 1. die Werthe stimmen sehr nahe überein, wenn man die NH_3-Bestimmung nach Neubauer nach 48 Stunden als beendet ansieht; 2. kleine Mengen von Ammoniak entwickeln sich noch an den folgenden Tagen; rechnet man diese hinzu, so fallen die Werthe nach der Schlösing'schen Methode etwas höher aus; 3. Natronlauge lässt sich nicht an Stelle von Kalkmilch anwenden; sie ergiebt zu hohe Werthe; 4. sehr gut übereinstimmend sind auch die unter Anwendung von Sodalösung statt Kalkmilch erhaltenen Resultate, nur ist in diesem Falle die Ammoniakentwickelung nach 48 Stunden noch lange nicht beendet. Die Sodalösung giebt sicher am wenigsten zu tiefgreifenden Zersetzungen Veranlassung. Diese Verhältnisse sind am Hundeharne festgestellt. Dasselbe ergab sich für den Menschenharn. Bezüglich des Kaninchenharnes konnte Vf. für sauren Harn die Angabe E. Salkowsky's bestätigen, dass der Harn nur minimale Mengen Ammoniak enthält. (Virchow's Arch. **69**. 361; Med. C.-Bl. **15**. 562.)

8. Technische Chemie.

F. Primke, Analyse eines *isolirenden Glases.* Das Glas der Glocke eines aus Glasgow für das physikalische Cabinet des Aachener Polytechnikums bezogenen Thomson'schen Quadrantenelektrometers zeigte ein so hervorragendes Isolationsvermögen, dass es von Interesse scheint, seine Zusammensetzung, zu deren Feststellung der Bruch der Glocke Veranlassung gab, mitzutheilen. Die Analyse ergab, unter Hinweglassung der in nur geringen Mengen vorhandenen Substanzen, folgende Zusammensetzung: 58,77 SiO_2, 9,28 K_2O, 3,77 Na_2O und 28,18 PbO. Hieraus dürfte sich etwa folgende Vorschrift zur Anfertigung dieses Glases ableiten lassen: 10000 Bergkrystall, 1880 mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat, 830 reines Natronhydrat, 4840 reine Mennige, 18 arsenige Säure. (Pol. J. **225**. 174.)

P. Ebell, Ueber die *Krystallisation von Metalloxyden aus dem Glase.* Aus den im Originale ausführlich mitgetheilten Untersuchungen über die Natur des Glases ergaben sich im Ganzen folgende Wahrheiten. Die Verbindungen der Kieselerde mit den Erden, Alkalien etc. sind im feurigen Flusse kräftige Auflösungsmittel für Metalle als solche, für Metalloxyde und Salze. Die im feurigen Flusse aufgelösten Stoffe nehmen beim Erkalten je nach den dabei obwaltenden Bedingungen verschiedene Zustände an. Ist die Erkaltung rasch, so erstarrt die Lösung als solche; es entsteht eine homogene amorphe Masse; ist die Erstarrung langsam, so scheiden sich die gelösten Körper aus, entweder amorph (Kupfer in Hämatinon) oder in Krystallen (Kupfer in Aventurin, Thonerde, Magneteisen, Chromoxyd, Zinnoxyd etc.) Das gemeine, hüttenmässig erzeugte Glas (Hohl-, Tafel-, Spiegelglas etc.) ist eine im feurigen Flusse hervorgebrachte Lösung von Metalloxyden und Salzen in geschmolzenen Silicaten, als Lösung erstarrt. Ebenso die mit Gold, Silber und Kupfer gefärbten durchsichtigen Gläser. Die undurchsichtigen Erzeugnisse der Glasmacherkunst dagegen — wie Hämatinon, Kupfer- und Chromaventurin, Milchglas u. a. — sind Geschmelze, bei denen im Erstarren Ausscheidungen Statt gefunden.

Die Ansicht, dass Metalle als solche von schmelzendem Glasflusse aufgenommen werden, findet in der Thatsache eine besondere Stütze, dass Metalle, wie Gold, im feurigen Flusse nur regulinisch gedacht werden können. Nicht minder stehen der Ansicht, dass auch Metalloxyde im feurig flüssigen Glasflusse gelöst (nicht chemisch gebunden) vorhanden sein können, bedeutsame Thatsachen zur Seite. Dahin gehört die ungeheure Menge, in der sie aufgenommen werden, und zwar im Widerspruche zu einfachen stöchiometrischen Verhältnissen (z. B. $54 SiO_2 + R_2O_3 + 5 RO$). Ferner die Thatsache, dass die Ausscheidungen der dem Glase einverleibten Metalloxyde wesentlich von der Art der Abkühlung abhängen, ganz wie bei Lösungen sonst, namentlich aber von der Dauer der Langsamkeit der Abkühlung. Endlich gehört die Thatsache hierher, dass die Quantität an Metalloxyden, welche daran reiche Gläser nach der durch Erkalten Statt gehabten Ausscheidung noch unausgeschieden enthalten, gewöhnlich kleiner ist als der Gehalt an Metalloxyd armer Gläser, die unter keinen Umständen Ausscheidungen liefern. Dass Salze der Schwefelsäure (Natriumsulphat), der Phosphorsäure (Beinasche) als solche von schmelzenden Silicaten aufgenommen werden, ist ausser allem Zweifel. Sie können nicht wohl anders als einfach gelöst im Glase enthalten sein, wenn man nicht Verbindungen von Natriumphosphaten mit Kieselerde, von Sulphaten mit Kieselerde etc. annehmen will. Von Kieselerde, in grösserem Betrage dem schmelzenden Glase zugesetzt, ist es mindestens höchst wahrscheinlich, dass sie nur theilweise chemisch gebunden, der Rest aber einfach gelöst wird. Die Form der Ausscheidungen weist darauf hin; ebenso die dem geschmolzenen Quarze so nahe kommende Beschaffenheit des Glases. Aehnliches gilt vom Kalk. Von den Alkalien ist gewiss, dass sie, wenn ihr

Betrag eine gewisse Höhe erreicht, nicht in einerlei Zustande im Glase enthalten sein können; nur ein gewisser Ueberschuss ist disponibel für die Färbung des Glases durch Schwefel. Es dürfte auch hier der Schluss nicht allzu kühn sein, dass dann ein Theil des Alkalis nur gelöst im Glase enthalten u. mit demselben erstarrt ist. Kalium- oder Natriumoxyd in glasiger Lösung fest geworden, kann sich wohl, wie Jedermann zugeben wird, nicht ebenso verhalten, wie geschmolzenes Hydrat. (Pol. J. **225**. 70. 168.)

J. L. Bell, Ueber die *Ausscheidung von Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor im Frischfeuer, im Puddelofen und im Bessemerconverter.* (Pol. J. **225**. 264.)

Flack und **Guillem,** *Bleientsilberungsverfahren.* (Pol. J. **225**. 67.)

A. Hauch, *Extraction des Kupfers aus Malachiten mittels saurer Eisenchlorürlösung.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **36**. 308)

C. Reischauer, *Analyse verschiedener Biersorten und eines lichtbraunen Farbmalzes.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 1341. 1342.)

C. Reischauer, *Diamantfarbe:* 18,7 Kieselsäure, 26,8 Titansäure, 35,1 Eisenoxydul, 7,2 Zinkoxyd, 5,5 Kalk, 1,9 Magnesia, 4,3 Bleioxyd. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1342.)

T. S. Humpidge, Zusammensetzung des Londoner *Leuchtgases.* (J. Chem. Soc. **31**. 1877. 621.)

C. Reischauer, *Analyse der schwedischen Zündhölzchen* von Butz in Augsburg: 59,3 chlors. Kalium, 21,6 chroms. Barium, 2,3 Schwefel, 4,0 in Salzsäure unlösliche Mineralsubstanz, 12,8 Klebmittel. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1342.)

Thermochemische Studien über die Eigenschaften des Resorcins,

von

L. Calderon.

Vf. hat die Wärmemengen bestimmt, welche bei der Auflösung des Resorcins und bei der Verbindung desselben mit Basen frei werden. Zu diesem Zwecke wurde jedes Mal $^1/_2$ Aeq. = 55 Grm. reines Resorcin fein gepulvert, im Vacuum über Schwefelsäure sorgfältig getrocknet und in 900 Grm. Wasser gelöst. Man erhielt für die Reaction $C_{12}H_6O_4 + 100\,H_2O_2$:

bei 15° (Mittel von 2 Versuchen)	—3,936 Cal.
bei 22° „	—3,831 „

Die Lösung erfolgte unmittelbar, und jeder Versuch dauerte kaum eine Minute, weshalb eine Correction unmöglich war. Die Lösungswärme des Resorcins ist übrigens mit der Temperatur sehr wenig veränderlich und der Einfluss einer grösseren Verdünnung ist kaum wahrnehmbar.

Es wurden ferner die Wärmetönungen bestimmt, welche bei der Verbindung des Resorcins mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt auftreten. Die Ausführung der Versuche geschah nach derselben Methode, welche Berthelot bei seinen Untersuchun en über das Phenol angewendet hat. Die Basen wurden in Mengen von $^1/_4$ und $^1/_2$ Aequivalent successive angewendet. Die Concentration der Flüssigkeiten war für: Kali KO = 2 Liter, Natron NaO = 2 Lit., Ammoniak NH_3 = 2 Lit., Baryt BaO = 6 Lit., Resorcin $C_{12}H_6O_4$ = 2 Lit. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	KO		NaO	NH_3	BaO
1 Aeq. $C_{12}H_6O_4$ + 1.¹/₄KO	+2,21Cal.				
+ 2.¹/₄KO	+2,19	+1. ¹/₂ Aeq.	+ 4,370Cal.	+3,522Cal.	+ 7,64Cal.
+ 3.¹/₄KO	+2,08				
+ 4.¹/₄KO	+2,08	+2. ¹/₂ Aeq.	+ 4,141	+1,268	+ 7,188
+ 5.¹/₄KO	+2,017				
+ 6.¹/₄KO	+1,475	+3. ¹/₂ Aeq.	+ 3,979	+0,713	+ 1,018
+ 7.¹/₄KO	+1,722				
+ 8.¹/₄KO	+1,286	+4. ¹/₂ Aeq.	+ 2,989	0,00	+ 0,264
+ 9.¹/₄KO	+0,249				
+10.¹/₄KO	+0,232	+5. ¹/₂ Aeq.	+ 0,426	—	0,000
+11.¹/₄KO	0,000				
		+6. ¹/₂ Aeq.	—	—	—
Zusammen	+15,541Cal.		+15,905Cal.	+5,503 Cal	+16,11Cal.

Bezieht man diese Reactionen auf 2 Aeq. der genannten Basen, indem man die Menge des Resorcins variiren lässt, so erhält man

	Kali = 2 KO	Natron = 2NaO	Ammon. = 2NH_3	Baryt = 2 BaO
4 Aeq. $C_{12}H_6O_4$ . .	+17,60 Cal.	+ 17,48 Cal.	+14,09 Cal.	+ 30,56 Cal.
2 „ $C_{12}H_6O_4$ . .	+17,12	+ 17,02	+ 9,58	+29,26
¹/₃ „ $C_{12}H_6O_4$ . .	+16,07	+ 16,25	+ 6,00	+21,13
1 „ $C_{12}H_6O_4$ . .	+15,06	+ 15,48	+ 5,50	+16,11
⁴/₅ „ $C_{12}H_6O_4$ . .	+12,433	+ 12,72	—	+12,89

Aus diesen Resultaten ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

a. Das Resorcin verhält sich gegenüber den Basen wie ein zweiatomiges Phenol, was sich aus dem Werthe 15,54 Cal. ergiebt, den man bei der Einwirkung von 2 KO auf 1 Aeq. $C_{12}H_6O_4$ erhält und der fast genau mit dem Doppelten des Werthes 7,6 Cal. übereinstimmt, den BERTHELOT für das Phenol erhalten hat. Für Natron ergiebt sich eine fast völlige Uebereinstimmung. Für den Baryt erhält man 2 BaO + $C_{12}H_6O_4$ = +16,11 Cal., während Phenol den Werth 7,48 ergiebt. Ammoniak führt zu denselben Bemerkungen; eine Reaction nach gleichen Aequivalenten zwischen Phenol und Ammoniak ergiebt +2,0 Cal., während das Resorcin 3,522 + 1,268 = 4,790 Cal. ergiebt.

b. Kali, Natron und Baryt verhalten sich, was den Endwerth der Reaction $C_{12}H_6O_4$ + 2 RO betrifft, analog, obgleich die Theilwerthe für die beiden ersten Fractionen für Baryt grösser sind als für Kali und Natron. Auch entwickelt der Baryt mit überschüssigem Resorcin mehr Wärme als Kali und Natron. Dagegen sind die Zahlen, welche für die normalen Reactionen erhalten werden:

bei KO: +15,06 Cal.; bei NaO: +15,48 Cal.; bei BaO: +16,11 Cal.

nahe übereinstimmend und auch dem Werthe 7,6 × 2 = 15,2 sehr nahe stehend, welcher für die Bildung des gelösten Kaliumphenates erhalten wurde. Unter Anwendung überschüssiger Mengen der drei Basen wurden erhalten:

bei KO: +15,54 Cal.; bei NaO: +15,91 Cal.; bei BaO: +16,11 Cal.,

wo alle Flüssigkeiten gleich concentrirt waren. Verschiedene Concentration scheint keine merkliche Veränderung der Zahlenwerthe zu veranlassen. Vf. hat einen Versuch mit Lösungen gemacht, deren Concentration KO = 1 Lit., $C_{12}H_6O_4$ = ¹/₂ L. war und erhielt für 1 Aeq. $C_{12}H_6O_4$ mit ¹/₂ KO 4,2 Cal., mit 1 KO 7,9 Cal., mit 1¹/₂ KO 11,6 Cal., mit 2 KO 14,7 Cal., welche Zahlen den obigen fast gleich und bis zu 1 Aeq. fast proportional den Kalimengen sind, von da ab aber progressiv abnehmen. Vielleicht sind diese Variationen in einer progressiv zersetzenden Wirkung des Was-

sers auf die zweibasischen Salze des Kalis und Natrons begründet, Verbindungen, welche nur bei Abwesenheit des Lösungsmittels im Zustande der Reinheit existiren.

c. Die Zahlen, welche sich auf diese drei Basen beziehen, scheinen übrigens anzudeuten, dass die zwei Basenäquivalente nicht in der gleichen Weise mit dem Resorcin verbunden sind, indem das erste Aequivalent viel mehr Wärme entwickelt als das zweite, und zwar bezüglich der Aequivalentfractionen in proportionalen Mengen, während eine gleiche Proportionalität für die Fractionen des zweiten Aequivalentes nicht mehr Statt hat.

d. Die für Ammoniak erhaltenen Zahlen sind weit geringer als die für Kali und Natron, ein Resultat, welches leicht vorauszusehen war, wenn man die geringere Stabilität der Ammoniakverbindungen mit schwachen Säuren und Alkoholen, sowie ihre Zersetzbarkeit durch Wasser in Erwägung zieht.

Der allgemeine Charakter dieser Verbindungen ist analog dem der alkalischen Phenate, insbesondere für das erstere Basenäquivalent, während er sich für das 2. Aequivalent mehr den Verbindungen der alkalischen Basen mit eigentlichen Alkoholen nähert. (C. r. **85.** 149.)

Ueber den Dampf des Chloralhydrates,

von

L. Troost.

In einer vor Kurzem publicirten Arbeit (S. 331) hat Vf. eine neue Methode zur Bestimmung des Aequivalentvolumens der flüchtigen Substanzen mitgetheilt. Diese Methode ist allgemein anwendbar. Indem sie Vf. zuerst auf das Chloralhydrat anwandte, schloss er daraus, dass dieser Körper als Dampf im unzersetzten Zustande existire, und dass deshalb sein Aequivalent 8 Volumen entspreche. Wurtz hat später zwei Arbeiten veröffentlicht (S. 377 u. 504), in welchen er die Methode des Vfs. in Anwendung gebracht, dabei aber Resultate erhalten hatte, die ihn zu der entgegengesetzten Schlussfolgerung führten, d. h. dass der Chloralhydratdampf aus 4 Vol. Wasserdampf und 4 Vol. Chloralanhydriddampf bestehe. Vf. hat die Versuche von Wurtz unter den von ihm angegebenen Bedingungen wiederholt und ist allerdings zu denselben Zahlen gekommen wie Jener. Indess hat er zugleich erkannt, dass diese Bedingungen durchaus ungeeignet sind, um Thatsachen für die Entscheidung der vorliegenden, sehr delicaten Frage zu liefern, und zwar wegen der ausserordentlichen Langsamkeit, mit welcher die Dissociation des neutralen oxals Kalis, besonders bei Gegenwart von Wasserdampf, erfolgt. Die Resultate, welche Vf. in seiner früheren Arbeit bereits veröffentlicht hat, waren nach einem gänzlich verschiedenen Verfahren erhalten worden, welches er indess aus Mangel an Raum nicht veröffentlichen konnte, nach seiner Ueberzeugung aber jedenfalls die richtigste Operationsmethode ist.

Ein genau gemessenes Volum (z. B. 1 C.-C. oder 1,500 Grm.) von gepulvertem, reinem, oxals. Kali, welches durch Aufbewahrung im Vacuum von Luft befreit ist, wird in eine Hofmann'sche Röhre gebracht, deren oberer barometrischer Raum 280 bis 300 C.-C. fasst. Man erwärmt den Apparat durch einen Strom von Alkoholdampf auf 78° so lange, dass die Elasticitätsspannung des Wasserdampfes nahezu die Dissociationsspannung für diese Temperatur erlangt. Das hierin efflorescirte Salz befindet sich jetzt in dem geeignetsten Zustande, um rasch Wasserdampf zu absorbiren. Jetzt bringt man in die Hofmann'sche Röhre ein bestimmtes Gewicht Chloralhydrat. Nach Verlauf einer Viertelstunde notirt man die Spannung u. findet

sie gleich der Summe der für das Chloralhydrat berechneten Spannung und der, welche vorher durch den Dampf des Kaliumoxalates bewirkt worden war. Es hat daher bei diesem ersten Theile des Versuches keine wahrnehmbare Absorption von Wasserdampf Statt gefunden. Die beobachtete Spannung ist unter gewöhnlichen Umständen nicht absolut constant; sie vergrössert und vermindert sich langsam um ein Geringes. Dies geht aus folgender Tabelle hervor, welche nach der eben beschriebenen Methode bei 78,4—78,6° erhaltene Resultate enthält:

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht des angewandten Chloralhydrates	0,1295 Grm.	0,130 Grm.	0,134 Grm.	0,124 Grm.
Spannung beob. n. Einführ. des Chloralhydrates	176 Mm.	172 Mm.	188 Mm.	162,8 Mm.
„ 30 Min. später	174,5 „	171,5 „	187 „	162,8 „
„ 2 Stunden später	171 „	170,2 „	182 „	162,8 „
„ 5 „	169 „	—	176 „	162,8 „
„ 9 „	167 „	—	173 „	—
„ 12 „	166,9 „	—	173 „	—
Schliessliches Volum des Gasgemenges	290,5 C.-C.	289,5 C.-C.	289,6 C.-C.	289 C.-C.
Spannung, welche dem Chloralhydrate entspricht	119,7 Mm.	120,5 Mm.	124 Mm.	115 Mm.
Ueberschuss in Folge der Dissociation des Salzes	47,2 „	49,7 „	49 „	477 „

Diese neueren Versuche beweisen ebenso wie die älteren, dass sich das efflorescirte neutrale Kaliumoxalat in einem Gasgemenge befindet, welches ihm äusserst langsam nur eine sehr geringe Menge von Wasserdampf abtritt. Man könnte die Frage aufwerfen, ob die Gegenwart des Chlorals nicht vielleicht die rasche Absorption des Dampfes durch das Salz verhindere. Dies ist nicht der Fall; denn als Vf. nach der Verdampfung des Chloralhydrates, in den Raum, in welchem sich das Salz befand, eine geringe Menge (10—12 Mgrm.) Wasser einführte, so waren nach Verlauf von $^1/_4$ Stunde schon 40 p. c. und nach $^1/_2$ Stunde etwa 60 p. c. des eingeführten Wassers durch das Salz absorbirt worden. Auch der Rest verschwand noch, obwohl langsamer. Offenbar würde der Wasserdampf, der aus dem Chloralhydrat entstanden wäre, wenn dieser sich bei der genannten Temperatur zersetzt hätte, in derselben Weise absorbirt worden sein, was nach der obigen Tabelle durchaus nicht der Fall war.

Hiernach hält Vf. an den von ihm früher ausgesprochenen Schlussfolgerungen, trotz der Einwendungen von Wurtz, fest. (C. r. 85. 32.)

In einer späteren Mittheilung veröffentlicht Vf. die Versuche, welche nach derselben Methode bei 100° ausgeführt worden sind. Bei dieser Temperatur ist es ebenso wie bei 78° unerlässlich, die Versuche unter solchen Bedingungen anzustellen, dass das Dalton'sche Gesetz über die Spannungen gemischter Gase und Dämpfe anwendbar bleibt. Regnault hat nun bekanntlich gezeigt, dass die Spannung eines Gemenges von zwei verschiedenen Dämpfen, welche aus Körpern entstanden sind, die sich gegenseitig lösen können, für stärkere Drucke weit unter der Summe der Partialspannungen bleibt; in der Nähe des Sättigungspunktes kann es eintreten, dass die Totalspannung die des einen Dampfes nicht übersteigt. Versuche, die unter einem relativ hohen Drucke ausgeführt werden, können daher in keiner Hinsicht entscheidend sein; man muss vielmehr unter einem möglichst geringen Drucke arbeiten. Dies erreicht man, wenn man in die Barometerleere, in der sich das efflorescirte Salz befindet, eine verhältnissmässig geringe Menge Chloralhydrat bringt. Die Elasticität des Wasserdampfes, welche dieses nach der Annahme derer, die eine Zersetzung des Dampfes annehmen, liefern würde, würde dann geringer als die Dissociationsspannung sein. Unter diesen Bedingungen, und wenn das Gasvolum grösser als 300 C.-C. ist, kann die Temperatur auf 99—99,5° gesteigert werden. Folgendes sind die Versuchsresultate:

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht des angewandten Chloralhydrates	0,256 Grm.	0,239 Grm.	0,214 Grm.	0,197 Grm.
Spannung einige Min. nach Einf. d. Chloralhydrates	396,5 Mm.	386,0 Mm.	366,0 Mm.	364,5 Mm.
„ 30 Min. nach der ersten Messung	395,5	384,5	364.0	364,0
„ 2 Stund. „	393,0	382,0	360,0	362,6
„ 5 „ „	389,0	376,0	355,5	361,4
„ 9 „ „	385,5	374,7	354,8	359,8
„ 12 „ „	382,5	374,7	354,8	358,2
„ 24 „ „	382,0	—	354,8	358,2
Druck bei unzersetztem Dampfe	429,0	414,0	381,6	380,0
Druck bei völlig zersetztem Dampfe	314,5	307,0	290,8	290,0

Die Zahlen, welche als „Druck bei unzersetztem Dampfe" berechnet sind, beziehen sich auf die Spannung, welche hätte beobachtet werden müssen, wenn der Chloralhydratdampf durchaus keine Dissociationsspannung besässe, auch keine reciproke Einwirkung der Dämpfe Statt fände. Die Zahlen für „Druck bei völlig zersetztem Dampfe" sind unter der Annahme berechnet, dass der Dampf völlig dissociirt sei.

Die beobachteten Spannungen: 382, 374, 354,8 und 358,2 Mm. zeigen die Existenz eines Theiles von unzersetztem Chloralhydratdampf, dessen Spannung nur etwas vermindert erscheint, sei es in Folge einer merklichen Dissociation, sei es wegen wechselseitiger Einwirkung der Dämpfe. Das Chloralhydrat existirt also in gasförmigem Zustande bei 99° ebensowohl als bei 78°.

Vf. hat diese Versuche auch in umgekehrter Weise ausgeführt, indem er zuerst den Dampf des Chloralhydrates maass und dann in den Dampfraum neutrales oxalsaures Kali, welches zuvor bei 100° vollständig entwässert war, brachte. Das Gewicht des Chloralhydrates muss so gross sein, dass der Wasserdampf, welchen es liefern würde, eine höhere Spannung ergäbe, als die Dissociationsspannung des Salzes ist. Hiernach sind die folgenden Versuche ausgeführt:

	I.	II.	III.	IV.
Gewicht des angewandten Chloralhydrates	0,191 Grm.	0,195 Grm.	0,4975 Grm.	0,5195 Grm.
Temperatur des Dampfes	78,2°	78,4°	99,2 bis	99,3°
Spannung vor der Einführung des Salzes	181,3 Mm.	185,6 Mm.	440,5 Mm.	452,0 Mm.
„ 2 Stunden nach derselben	181,5	185,0	440,0	452,0
„ 5 „	181,5	185,0	440,0	452,2
„ 9 „	181,5	185,0	440,0	452,0
„ 20 „	181,5	—	440,0	452,0

Die Einführung des neutralen, vollständig entwässerten Kaliumoxalates hat hiernach die Spannung des Chloralhydratdampfes nicht verändert.

Wäre der Chloralhydratdampf ein einfaches Gemenge von Chloralanhydrid und von Wasserdampf, so müsste, da die Elasticität des Wasserdampfes $\left(\frac{185}{2} = 92{,}5\right.$ Mm. bei 78,4° und $\left.\frac{452}{2} = 226\right.$ Mm. bei 99°$\left.\right)$ viel höher ist als die Dissociationsspannung des Salzes für die entsprechende Temperatur, das entwässerte Salz die ganze Menge Wasserdampf, welche dem Ueberschusse seiner ursprünglichen Elasticität über die Dissociationsspannung des Salzes entspricht, absorbirt haben und in Folge dessen der Druck des Gemenges bedeutend gesunken sein. Die obige Tabelle zeigt aber, dass dies nicht der Fall ist, obgleich die Berührung des Dampfes mit dem Salze wenigstens 9 Stunden gedauert hatte.

Vf. hat noch einen Versuch bei 78° ausgeführt, wodurch die Resultate noch beweiskräftiger werden. Nachdem constatirt war, dass das Volum mehrere Stunden lang constant blieb, führte er in den Chloralhydratdampf ein Fläschchen ein, welches etwas weniger Wasser enthielt, als das Chloralhydrat geliefert haben würde, wenn es sich vollständig zersetzte; der sich hieraus entwickelnde Dampf wurde zuerst rasch, dann immer langsamer absorbirt, bis nur noch so viel übrig blieb, als nahezu der Dissociationsspannung des oxalsauren Kalis entsprach.

Auch diese Versuche führen also zu demselben Schlusse wie die ersten, nämlich, dass das Chloralhydrat in gasförmigem Zustande wirklich existirt und deshalb sein Aequivalent 8 Volum entspricht. (C. r. 85. 400.)

Kleine Mittheilungen.

Mittheilungen über die Fabrication von Alabaster-, Milch-, Bein-, Kryolith- und Opal-Glas; von M. Hock. Bei allen unter dem Namen „Alabaster-, Milch-, Bein-, Kryolith- und Opal-Glas in der Glasindustrie vorkommenden, mehr oder minder getrübten, undurchsichtigen, aber im durchgelassenen Lichte durchscheinenden Glasgattungen liegt die Ursache dieser Trübungen entweder in den der Schmelze zugesetzten, zu keinem klaren Glase schmelzbaren Substanzen, oder in einer mehr oder minder vorgeschrittenen partiellen Entglasung der Schmelze, hervorgerufen durch verschiedene, die Entglasung bedingende Zusätze zum Schmelzgemenge, oder durch die speciell nöthige niedere Temperatur im Schmelzofen bei Ausarbeitung dieser Gläser.

Eines der wohl am längsten in der Praxis bekannten derartigen Gläser ist das sogen. „Alabasterglas" — ein Glas, das bei richtiger Zusammensetzung bis auf sein starres Weiss dem natürlichen Alabaster ziemlich ähnelt und meist zur Fabrication von Luxushohlwaaren Anwendung findet. Die Ursache der Trübung dieses Glases ist wohl in der durch den Kieselsäurereichthum, bei nahezu vollständiger Abwesenheit des Kalkes, bedingten Entglasung zu suchen, und ist daher die Zusammensetzung dieses Glases eine ziemlich einfache.

Weisser eisenfreier Sand und Pottasche sind die Hauptbestandtheile des zur Schmelzung nothwendigen Satzes, und hat man sein Hauptaugenmerk nur darauf zu richten, feine hochgradige Pottasche in Anwendung zu bringen, da die Gegenwart von Natronsalzen zur Bildung von klaren, leichtflüssigen Gläsern Veranlassung giebt, welche gewöhnlich das Ausschüren oder Blankschmelzen des Alabasterglases zur Folge haben. Dieser Umstand schliesst daher die Verwendung der meist sehr natronhaltigen Melasseasche aus. Es kann auf diese Thatsache nicht genug Gewicht gelegt werden, da in den Fabriken die Ursache des Ausschürens meist allen anderen Umständen, nur nicht der Qualität der Pottasche zugeschoben wird. Die meisten Vorschriften zur Zusammensetzung des Gemenges für Alabasterglas enthalten auch „gebrannte Knochen", welche durch ihren phosphorsauren Kalk zur Trübung des Glases beitragen sollen; doch scheint die Wirkung derselben ziemlich prekär, da auch ohne dieselben ganz gutes Alabasterglas hergestellt werden kann, und das gleiche Quantum gebrannter Knochen, in kalkhaltigen Gläsern zur Anwendung gebracht, ohne allen Einfluss bleibt. Zusatz von Borax erhöht den Glanz und die Leichtflüssigkeit des Glases, ist aber auch nicht unbedingt nöthig. Anwendung geringer Mengen gepulverten Talkes (Federweiss) ist in Folge der natürlichen Zusammensetzung (kieselsaure Magnesia) desselben und seiner Eigenschaft, kieselsäurereiche Glasflüsse zur leichteren Entglasung zu bringen, sehr zu empfehlen und sichert ein gutes Erzeugniss. In Folgendem giebt Vf. einen bewährten Satz für Alabasterglas: 100 Gewthle. Sand, 40 Gewthle. Pottasche (mindestens 95 p. c. kohlensaures Kali enthaltend), 5 Gewthle. Borax und 5 Gewthle. Federweiss. Der Zusatz der Pottasche ist aber veränderlich je nach der herrschenden Ofenhitze und kann bei sehr heissgehenden Regenerativgasöfen selbst auf 30 Thle. für 100 Thle. Sand herabgemindert werden. Befürchtet man bei sehr heiss gehenden Oefen oder bei langer Schmelzzeit ein Ausschüren des Glases, so empfiehlt sich, jede lauter geschmolzene Fülle unter der Schmelzzeit auszuschöpfen, in kaltem Wasser zu schrecken und erst insgesammt in der Zeit des Lauterschürens der anderen in den Häfen befindlichen Gläser die vorher getrocknete Alabasterschmelze wieder einzulegen. Manchmal tritt die Entglasung eines hell-, aber nicht ganz blankgeschürten Alabasters, der während der früheren Schmelzzeit ganz trübe war, sich aber erst beim Lauterschüren zum Durchgehen geneigt zeigte, erst beim Abgehenlassen und der hierbei eintretenden bedeutenden Abkühlung des Glases ein, und liefert dann noch ein ganz vorzügliches Product, weshalb man bei der Schmelzung dieses Glases nicht sehr ängstlich zu sein braucht. Setzt man oben beschriebenem Gemenge färbende Metalloxyde zu, so erhält man, je nachdem das Glas blau, Türkis, grün, Chrysopras und unter sonstigen verschiedenen Bezeichnungen im Handel vorkommende Gläser. Für Türkis nimmt man auf obiges Gemenge 750 Grm. Kupferoxyd oder auch 2 Kil. krystallisirten Kupfervitriol, welchen man vor dem Einbringen in das Gemenge seines Krystallwassers

durch Erhitzen beraubt. Bei Anwendung von reinem Kupferoxyd empfiehlt sich, dem Gemenge 2 Gewthl. Kalisalpeter zuzufügen, um durch die oxydirende Wirkung desselben eine Reduction des Kupferoxydes zu verhüten, welche leicht eine Dunkelfärbung veranlassen kann. Für Chrysopras nimmt man auf das Gemenge 500 Grm. gelbes Uranoxyd und, damit ein grünlicherer Stich erzielt wird, auch etwa 50 Grm. Kupferoxyd. Selbstverständlich lassen sich durch Anwendung von Kobalt-, Chrom- und Manganoxyd auch andere Farbentöne erzielen, und ist es besonders das Manganoxyd in Combination mit reinem, unverbrennlichem Ceylongraphit, welche die Mittel geben, dem als Grundlage genommenen Alabasterglase eine schöne grauviolette Modefarbe zu ertheilen.

Setzt man dem Glassatze grössere Quantitäten Knochenasche oder Zinnoxyd zu, so erhält man das sogen. Milch- oder Beinglas — ein weisses, ganz trübes und zur Opalescenz geneigtes Glas, welches gegenwärtig, nachdem man geeignetere Gläser kennt, von der Anwendung zur Erzeugung von Beleuchtungsgegenständen ausgeschlossen ist, da es die unangenehme Eigenschaft besitzt, die lichtspendende Flamme in blutrothen Umrissen durchscheinen zu lassen. Anstatt der Knochenasche hat man in neuerer Zeit an vielen Orten den gebrannten Bakerguano in Folge seines höheren procentischen Phosphorsäuregehaltes mit Erfolg in Anwendung gebracht. Das Beinglas hat die Eigenschaft sich meist erst bei starker Abkühlung oder bei wiederholter Erwärmung an der Glasmacherpfeife und nachheriger langsamer Abkühlung zu trüben. Empfehlenswerthe Gemengevorschriften sind: a. 100 Thle. Sand, 30 Thle. Knochenasche, 30 Thle. Pottasche, 5 Thle. Borax und 5 Thle. Minium; b. 100 Thle. Sand, 35 Thle. Pottasche, 30 Thle. gebrannter Bakerguano, 3 Thle. Kalisalpeter und 3 Thle. Zinnoxyd.

Diese Gläser wurden früher beinahe ausschliesslich zur Erzeugung der Lampenkugeln, Schirme und Beleuchtungsartikel überhaupt verwendet. Der Nachtheil, den die Anwendung derselben mit sich bringt, ist, wie schon oben angeführt, dass sie verhältnissmässig wenig Licht und dieses nur unter Sichtbarkeit der Flamme in blutrothen Umrissen durchlassen. Die moderne Glasindustrie hat uns nun vor einigen Jahren ein neues Mittel zur Erzeugung weissen opaken Glases, den Kryolith, kennen gelernt. Derselbe wurde zuerst in Nordamerika für die Zwecke der Glasfabrication verwendet; heute wendet man denselben in der deutsch-böhmischen Glasindustrie allgemein zur Fabrication und Imitation des aus Belgien und Frankreich kommenden Opalglases an, ohne jedoch dem damit erzeugten Glase alle jene Eigenschaften in derselben Vollkommenheit wieder zu geben, wie sie den französischen Fabrikanten eigenthümlich sind. Die Wirkung des Kryoliths beruht hauptsächlich auf seinem Thonerdegehalte, welcher im Glassatze, wenn in genügender Menge vorhanden, eine feinkörnige Entglasung der Schmelze bei Abkühlung derselben bedingt.

Die Schmelzung und Verarbeitung eines solchen Kryolithglases, für welches Vf. die Vorschriften weiter unten giebt, hat aber viele Misslichkeiten und Uebelstände im Gefolge, welche schon manchem Fabrikanten die Erzeugung desselben verleidet haben. Der Hauptnachtheil der Anwendung des Kryoliths zeigt sich in seinem Gehalte an Fluor, welches während der Schmelze eine flüchtige Verbindung zu Fluorsilicium eingeht. Es ist deshalb die Erzeugung des Kryolithglases eine heikle Sache, indem ein zu grosser Kryolithzusatz in das Glasgemenge, bei welchem die grössere Menge der vorhandenen Thonerde durchgreifend mit ihrer entglasenden Wirkung zur Geltung kommt u. so die Trübung verursacht, durch seinen allzugrossen Fluorgehalt zu nachtheilige Wirkungen für Hafen und Ofen hat, während eine geringe Menge Kryolith, besonders in heissgehendem Ofen, ein dem Blankschüren sehr zugeneigtes Glas liefert.

Weitere Uebelstände ergeben sich bei der Verarbeitung dieses Glases, indem selbiges oft in der Entglasung bei der durch die Arbeit nöthigen, mehrmaligen Erwärmung und Abkühlung der zu fertigenden Gegenstände so weit fortschreitet, dass die fertige Waare rauh oder krätzig wird, was dieselbe hinsichtlich der Verkäuflichkeit gewiss nicht empfiehlt. Manchmal, wenn der Glassatz bleioxydhaltig war, treten auf der Oberfläche der gefertigten Waare dunklere Flecken auf, welche oft gar nicht, oder nur durch mehrmaliges langwieriges Antempern der fertigen Waare im Kühlofen bis zum beginnenden Erweichen — eine Operation, welche auch mehr das Misslingen als Gelingen für sich hat — zum Verschwinden zu bringen sind. Sehr selten eignet sich dieses Glas zur Decoration mit Farben, indem unzersetzte Fluorverbindungen meist ein Ausschlagen der Farben im Feuerflusse bedingen.

Gutes Kryolithglas erhält man aus einem Gemenge, dessen Zusammensetzung die folgende ist: 100 Thle. Sand, 20 Thle. Kryolith, 12 Thle. Soda, 4 Thle. Natronsalpeter und 2 Thle. Zink- oder Bleioxyd. Das Glas aus diesem Gemenge schmilzt in höchstens 10 bis 12 Stunden und ist daher, wenn in demselben Ofen gleichzeitig andere Gläser geschmolzen werden, dem entsprechend später einzulegen. Allen Anforderungen, welche sich an ein opakes, weisses Glas für die Zwecke der Erzeugung von Beleuchtungsartikeln stellen lassen, entspricht vollkommen das schon oben erwähnte belgische oder französische „Opalglas". Dasselbe lässt selbst bei geringer Dicke das Licht reichlich mit milchigem Scheine ohne Sichtbarkeit der rothen Flammencontouren durch und übt dadurch auf das Auge einen angenehmen behaglichen Eindruck aus. Die Analyse des Glases einer vorzüglichen belgischen Lampenkugel ergab in 100 Thln. an: Kieselsäure 63,7, Bleioxyd 16,5, Eisenoxyd 0,3, Thonerde 16,8, Kali 2,3; Summa 99.6. Hieraus ist ersichtlich, dass zur Trübung dieses Glases als ausschliessliches Agens die Thonerde verwendet wurde, und dass, um die nachtheiligen Wirkungen der bedeutenden, durch die grosse Thonerdemenge hervorgebrachten Entglasung hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der aus solchem Glase gefertigten Gegenstände zu paralysiren, der entsprechende

Glassatz eine sehr weiche Zurichtung, unter Zuhülfenahme eines ziemlichen Quantums Bleioxyd, erhielt. Vf. hat nun auf Grundlage des Analysenergebnisses die Zusammensetzung eines entsprechenden Glassatzes versucht und ist nach vielfältigen Versuchen zu dem Resultate gekommen, dass der natürliche Feldspath nach seiner chemischen Zusammensetzung das geeignetste Material als Kieselsäure und zugleich Thonerde lieferndes Mineral zur Grundlage eines der Analyse nahe kommenden Glassatzes sei. Seine Vorschrift für diesen Glassatz ist sehr einfach und lautet: 100 Thle. eisenfreier, feingepochter Feldspath und 22 Thle. eisen- und kupferfreies Minium. Dieses Glas schmilzt in sehr kurzer Zeit (ein Hafen von 100 Kil. Inhalt in 12 bis 14 Stunden) und bildet eine vollkommen homogene, leichtflüssige Masse, die sich leicht verarbeiten lässt und durch die ganze Dauer der Arbeit keiner Zersetzung unterworfen ist. In heissgehenden Oefen kommt es manchmal vor, dass sich das Glas während des Lauterschürens vollkommen blank ausschürt; es hat dies aber nichts zu sagen, da es sich ausnahmslos während des Abgehenlassens durch die eintretende Abkühlung wieder beschlägt und vollkommen weiss und undurchsichtig wird. Die aus diesem Glase gearbeiteten Gegenstände kommen in ihren Eigenschaften den belgischen und französischen ganz gleich. Dem Glassatze zugefügte färbende Metalloxyde verleihen demselben in Folge seines hohen Bleigehaltes sehr reiche, satte Farbentöne, und machen es daher insbesondere zur Erzeugung von Luxuswaaren, wie Blumenvasen etc., sehr geeignet. Setzt man zu dem Gemenge einige Kilogramm gepochte Goldrubin-Zapfen, so erhält man ein schönes, durch die Masse gleich gefärbtes, mattrosa Glas. Sehr geeignet ist auch die beim Alabasterglase bereits erwähnte Färbung mit Manganoxyd und gepulvertem Ceylongraphit, oder Kobaltoxyd und Ceylongraphit. (Sprechsaal 1877. 70; Pol. J. **224**. 623.)

Technische Notizen.

Nickelanoden. Die dem angeblichen Erfinder des Nickel-Plattirens patentirten und bisher in Amerika gebräuchlichen gegossenen Nickelplatten oder Anoden haben sich im Laufe der Zeit als sehr mangelhaft erwiesen, einestheils, weil sie aus Legirungen von Nickel mit Eisen, Zink etc. bestehen, und anderentheils, weil solche nach verhältnissmässig kurzer Zeit so locker u. schwammig werden, dass sie in Stücke zerfallen und umgegossen werden müssen. Die Ursache dieser Verschlechterung ist nicht sowohl in der Verminderung der Dicke der Platten, als in der Zersetzung des Metalles durch Einwirkung der Nickel-Solution zu suchen, weshalb die Anoden von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Zoll stark gegossen wurden, um die Haltbarkeit zu vermehren. Abgesehen von dem hohen Preise (4 bis $4^1/_2$ Dollars per Pfund) ist die Construction dieser Anoden nicht zweckmässig, und bei der ersten Einrichtung einer Nickel-Plattir-Anstalt sehr kostspielig, denn solche, mehr oder minder gebrauchte Platten sind nur für einen geringen Bruchtheil des ursprünglichen Ankaufspreises zu verwerthen, und die Kosten des Umgiessens beträchtlich. Ueberdies sind die umgegossenen Platten noch einer viel rascheren Zersetzung als die neuen unterworfen, so dass das Metall nur einen ganz geringen Werth behält. Zur Abhülfe dieser Uebelstände, sowie um alle Conflicte mit dem Patent-Inhaber zu vermeiden, sind verschiedene Wege eingeschlagen worden, von denen der folgende sich als der beste und billigste erwiesen: Auf Kohlenplatten, so lange solche noch in dickbreiartigem Zustande sind, wird Würfel- oder Korn-Nickel (grain Nickel) dicht neben einander eingedrückt, so dass nach dem Abtrocknen und Glühen der Platten das Nickelmetall darin befestigt ist. Wenn auch das dazu verwandte Nickel nicht absolut rein ist, so übertrifft es doch an Reinheit und Reichhaltigkeit bei Weitem die gegossenen Nickel-Anoden, und die Kohlen-Nickel-Anode schliesst folgende, wesentliche Vortheile in sich, nämlich: 1. Sie erfordert eben nicht mehr Batterie-Kraft wie die gegossene Platte, und liefert dieselben Resultate in Qualität und Quantität, ohne die Solution ärmer zu machen. 2. Nach der Erfahrung, dass in einer Nickel-Solution nie zu viele Anoden angebracht werden können, ist die erste Auslage für gegossene Platten eine sehr bedeutende, während bei Anwendung der Kohlen-Anode ca 30 bis 40 p. c. erspart werden. 3. Anstatt der in kurzer Zeit eintretenden Verschlechterung und Zerbröckelung der gegossenen Anoden bleiben die Kohlen-Anoden unter gleichen Verhältnissen und bei Erzielung desselben Quantums von Arbeit wenigstens zwei bis drei Mal längere Zeit brauchbar, weil jedes Theilchen von Nickel auf der Kohlenplatte seine Wirksamkeit behält und an der Kohle festhaftet, während letztere von der Solution nicht angegriffen wird, also auch dem Verderben nicht ausgesetzt ist. 4. Das auf der Kohlenplatte befestigte, aber weit hervorstehende Würfel- oder Korn-Nickel von irregulärer Form bietet der Nickel-Solution eine viel grössere Fläche dar, als eine gegossene Platte von denselben Dimensionen. 5. Die von der Solution unangreifbare Kohlenplatte hält das Nickel fest, bis letzteres gänzlich consumirt ist, so dass also gar kein Verlust Statt findet. 6. Von den Kohlen-Anoden sind deshalb für ein gegebenes Quantum Nickellösung auch bedeutend weniger Anoden nöthig, als von den gegossenen Anoden. Dem intelligenten Nickel-Plattirer werden diese, auf mehrjährige Erfahrung u. Anwendung in grossartigstem Maassstabe basirten Bemerkungen wohl einleuchten u. genügen, um eine richtige Wahl zu treffen. (Ueber Bezugsquellen garantirter Kohlen-Nickel-Anoden giebt die Redaction von Pataky's Metallarbeiter (Wien VII., Kirchbergg. 37) Auskunft. (Pataky's Metallarb.; Ind.-Bl. **14**. 306.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 41. **Chemisches Central-Blatt.** 10. October 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Puluj, Ueber *Diffusion der Dämpfe durch Thonzellen.* (Sitzungsber. d. Wien. Akad. **75.** 2. Abth. 401; C.-Bl. 1877. 337. 478.)

K. Zulkowsky, Ueber einen *Filtrirapparat für präparative Arbeiten.* Dieser Apparat ist eine Modification des von Carmichael (1870. 785) beschriebenen. Das Filtriren wird wie dort durch Absaugen bewirkt. Während Carmichael in die zu filtrirende Flüssigkeit ein Glasrohr taucht, an dessen Ende sich eine platt gedrückte, mit feinen Oeffnungen versehene Kugel befindet, die mit einer Papierscheibe belegt ist, bringt Vf. statt der Kugel einen kurzen zugeschmolzenen Glascylinder an, der mit dem Absaugungsrohre verbunden ist. Der Mantel des Cylinders ist an der äusseren Oberfläche mit gitterartig-angeordneten, etwa 1 Mmtr. breiten Canälen versehen, welche 5 Mmtr. von einander abstehen und durch Einschleifen bis zur halben Glasdicke erhalten werden. An den Kreuzungsstellen sind an etwa 6 Punkten 1 Mmtr. weite Löcher gebohrt. Der Cylinder wird nun mit Filtrirpapier oder gereinigtem Kattun mehrmals fest umwickelt und ist dann zum Filtriren geeignet. Das Glasrohr wird 2 Mal rechtwinkelig umgebogen, luftdicht in eine Saugflasche eingepasst, die andererseits mit einer Saugpumpe verbunden ist. (Pol. J. **225.** 162.)

3. Anorganische Chemie.

P. Miquel, Ueber die *Darstellung des Sulphocyansiliciums.* Man bringt in einem mehr tiefen als weiten Gefässe Chlorsilicium und Sulphocyanblei zur Einwirkung und erhitzt das Gefäss, nachdem sich die Reaction vollzogen hat, längere Zeit auf 140°. Das entstandene Sulphocyansilicium sammelt sich auf diese Weise als geschmolzene Masse an der Oberfläche und bildet eine sich mehr und mehr verdickende Schicht. Sobald diese an Volum nicht mehr zunimmt, lässt man das Gefäss erkalten. Die Flüssigkeitsschicht erstarrt alsbald u. erlangt ein schön krystallinisches, fast farbloses Ansehen. Vf. hat auf diese Weise mehrere Kilogramme des Körpers in einer Operation dargestellt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28.** 103.)

P. Schweitzer, Ueber einige *neue saure Ammoniumsulphate.* Beim Erhitzen des neutralen Ammoniumsulphates und wiederholten Wägen des Rückstandes beobachtete Vf. gewisse Regelmässigkeiten. Er leitet aus den Analysen der Rückstände die Formeln für die folgenden beiden Salze ab: NH_4SO_4 und $(NH_4)_2H_4(SO_4)_3$. (Chem. N. **36.** 95.)

J. M. Eder, Ueber die *Einwirkung von Ferridcyaniden auf metallisches Silber.* (J. pr. Chem. [N. F.] **16.** 211; C.-Bl. 1876. 569.)

E. Meyer, Ueber einige *Osmiumoxysulphide*: $Os_3S_7O_5.2H_2O$ und $(OsSO_3)_2(H_2O)_3$. Diese Verbindungen wurden durch Fällung einer Lösung von Ueberosmiumsäure durch Schwefelwasserstoff und mehr oder weniger lange fortgesetzte Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoffe auf den getrockneten Niederschlag erhalten. (Journ pr. Ch. [N. F.] **16.** 77.)

M. M. P. Muir, Ueber die Einwirkung verschiedener *Salzlösungen auf Blei.* (Journ. Chem. Soc. **31.** 1877. 660; C.-Bl. 1877. 274.)

4. Organische Chemie.

L. Haitinger, Ueber die *Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol.* Diese bietet insofern ein besonderes Interesse, als die tertiären Alkohole in mancher Beziehung den Phenolen an die Seite gestellt werden können, und es daher denkbar erschien, dass hier Nitroproducte erhalten werden, während dies bei der Einwirkung von Salpetersäure auf andere Alkohole bekanntlich nicht der Fall ist. Die Einwirkung verläuft ziemlich heftig; es entweichen dabei ausser Oxyden des Stickstoffes auch Kohlensäure und Butylen. Das Reactionsproduct besteht aus zwei Schichten, von denen die eine aus verdünnter Salpetersäure, die andere aus einem Oele besteht, das durch wiederholtes Waschen mit Wasser von Salpetersäure und noch unverändertem Trimethylcarbinol befreit werden muss. Bei der Destillation tritt theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Wasser und Entwickelung von Stickoxyd, Kohlensäure und Blausäure ein. Durch fractionirte Destillation unter verringertem Drucke gelang es dem Vf., einen bei ca. 158° siedenden Körper daraus zu isoliren, der als Nitrobutylen, $C_4H_7NO_2$, erkannt wurde. Dasselbe liefert eine in Alkohol schwer lösliche Natriumverbindung, $C_4H_6NaNO_2$, die beim Erhitzen verpufft. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt das Nitrobutylen Ammoniak, kleine Mengen eines Amins, ferner zwei in Wasser wenig lösliche Substanzen, deren eine Gährungsbutylalkohol zu sein scheint. (Wien. Anz. 1877. 177.)

D. Pawlow, Ueber die *Einwirkung von Säurechloranhydriden auf zinkorganische Verbindungen.* (Ann. Chem. **188.** 104; C.-Bl. 1876. 770; 1877. 3.)

R. Fittig, Ueber die *Constitution der ungesättigten zweibasischen Säuren.* (Ann. Ch. **188.** 95.)

M. Conrad, Ueber eine *Synthese der Brenzweinsäure aus Acetessigester.* (Ann. Chem. **188.** 226.)

Ad. Lieben und **S. Zeisel**, Ueber die *Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyd.* An eine ältere Arbeit anknüpfend haben die Vff. die Einwirkung von Salzlösungen auf die höheren Glieder der Aldehydreihe in Untersuchung gezogen. In ganz analoger Weise wie aus dem Acetaldehyd ein Körper, C_4H_6O (Crotonaldehyd) hervorgeht, wurde aus dem Propionaldehyd ein Condensationsproduct von stechendem Geruche erhalten, das der Formel $C_6H_{10}O$ entspricht und bei 137° siedet. Es scheint die Eigenschaften eines Aldehydes zu besitzen und bei Oxydation eine Säure zu liefern, über welche, ebenso wie über die Reductionsproducte des neuen Körpers weitere Mittheilungen folgen werden. Auch beabsichtigen die Vff. die Einwirkung von Salzlösungen auf Gemenge von Aldehyden und auf Ketone in den Kreis ihrer Untersuchung zu ziehen. (Wien. Anz. 1877. 178.)

U. Sachse, Ueber eine *Dinitrosulphobenzolsäure.* (Ann. Chem. **188.** 143.)

G. Heinzelmann, Ueber einige *Derivate der Metadisulphobenzolsäure.* 1. Abhandl. (Ann. Chem. **188.** 157.)

R. Schiff, Versuche zur Darstellung von *Trigensäure* durch Einwirkung von Aldehyd auf Biuret. Dieselben gelangen nicht, es trat vielmehr Ammoniak aus und die Einwirkung desselben auf den Aldehyd bewirkt die Bildung von Oxyaldinen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1381.)

Arm. Gautier, Ueber *Catechine.* Die verschiedenen unter dem Namen Catechu bekannten Producte sind die getrockneten Extracte des Holzes von Acacia catechu und verschiedener Species der Leguminosen mit adstringirender Rinde. Ausserdem gewinnt man eine Sorte von Catechu auch durch Decoction der Samen von Areca catechu, und das unter dem Namen Gambir bekannte Product stammt von den Blättern der Uncaria gambir und einigen anderen Rubiaceen. Letzteres wurde lange Zeit mit dem Catechu, dem es in seinen therapeutischen, färbenden und adstringirenden Eigenschaften gleichkommt, verwechselt. Aus allen diesen verschiedenen Extracten kann man eine weisse, krystallinische, neutrale, bei Gegenwart von Alkalien sehr leicht oxydirbare Substanz abscheiden, welche beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protocatechusäure liefert u. mit dem Namen *Catechin* bezeichnet wird. Obwohl schon zahlreiche Untersuchungen über das Catechin ausgeführt worden sind, so herrscht doch noch wenig Klarheit über seine Eigenschaften, seine Constitution und selbst über seine Zusammensetzung. Folgende Formeln sind ihm nach und nach gegeben worden: $C_{20}H_{18}O_8$ (Zwenger), $C_{17}H_{18}O_7$ (Neubauer), $C_{12}H_{12}O_5$ (Kraut und v. Delden), $C_{14}H_{14}O_7$ (Loewe), $C_{32}H_{22}O_9$ (Schützenberger und Rack), $C_{19}H_{18}O_8$ (Hlasiwetz); vgl. auch Etti in der auf S. 392 citirten Abhandlung. Vf. kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu der Ansicht, dass man bisher unter dem Namen Catechin verschiedene Substanzen begriffen hat, welche unter sich in ähnlicher Weise analog und verschieden sind, wie die Tannine, welche sie begleiten und deren Zusammensetzung je nach der Art ihrer Abstammung variirt.

Catechin aus dem gelben Catechu von Bengalen (Extract der *Acacia catechu* oder einer verwandten Species). — Das Präparat, welches dem Vf. zur Untersuchung diente, war ihm

von Latour in folgender Weise dargestellt worden. Das gepulverte Catechu wird mit kaltem Wasser digerirt u. der unlösliche Theil mit siedendem Wasser aufgenommen. Das Catechin krystallisirt daraus beim Erkalten. Man löst es von Neuem in siedendem Wasser und fügt neutrales essigsaures Blei hinzu, bis der Niederschlag hellgelb wird. Die warmen Mutterlaugen werden mit schwach ammoniakalischem basisch essigsauren Blei versetzt, der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt und das Filtrat im Kohlensäurestrome abgedampft, worauf das Catechin fast rein auskrystallisirt. Man löst es jetzt abermals in siedendem Alkohol von 90 p. c., fügt vorsichtig einige Tropfen basisch essigs. Blei hinzu, filtrirt, verdampft den Alkohol zum Theil, versetzt mit destillirtem Wasser, lässt krystallisiren, filtrirt auf einem kalkfreien Filter und trocknet im Vacuum. Das so erhaltene Product ist völlig weiss, wird an der Luft nicht roth und seine mit Kaliumdicarbonat versetzte Lösung in Alkohol fluorescirt nicht. Bei 120° giebt es 11,94 p. c. Wasser ab und erleidet dann weiter keine Gewichtsveränderung. Die Analyse ergab für das im Vacuum getrocknete Product die Formel $C_{21}H_{18}O_8,3H_2O$. Es schmilzt bei 188—191°.

Catechin aus einem braunen Catechu von Indien (Catechu von Pegu von *Acacia catechu).* Das gepulverte Rohproduct wurde mit Sand gemischt, mit Aether erschöpft und der gewaschene und getrocknete Rückstand mit siedendem Wasser aufgenommen. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle wurden wieder in heissem Wasser gelöst, zum zweiten Male daraus umkrystallisirt und nachher über Schwefelsäure getrocknet (Latour). Dieses Catechin ist weiss und an der Luft unveränderlich. Es verliert im Vacuum 14,82 p. c. und dann bei 110—120° noch 0,69 p. c. Wasser, also im Ganzen 15,51. Das bei 110—120° getrocknete Product hat ebenfalls die Formel $C_{21}H_{18}O_8$, ist aber nicht identisch mit dem vorigen, denn es erweicht bereits bei 135° und schmilzt bei 140°. Das vorige verliert sein Krystallwasser im Vacuum nicht, das letztere dagegen giebt es allmälig ab. Das bei 190° schmelzende Catechin enthält nur $3H_2O$, das bei 138—140° schmelzende aber $4H_2O$.

Catechin aus dem Mahagoniholze. Dieses ist bereits von Latour und Cazeneuve (1875. 519) dargestellt und analysirt worden. Das vom Vf. untersuchte war aus einem geraspelten echten Mahagoniholze durch Aether ausgezogen und in der oben beschriebenen Weise gereinigt worden. Es war gut krystallisirt und schwach rosa gefärbt. Bei 162° wurde es weich und schmolz bei 166°. Die Analyse des bei 100—135° getrockneten Productes gab Zahlen für die Formel $C_{42}H_{34}H_{16}$. Das lufttrockene Product verliert im Vacuum sein Wasser ebenso vollständig als bei 130° (ca. 20 p. c.). Die Formel $C_{42}H_{34}O_{16},11H_2O$ verlangt 19,9.

Die drei vom Vf. untersuchten Catechine differiren also nach Zusammensetzung, Wassergehalt, Schmelzpunkt etc. Sie stehen einander zwar sehr nahe, sind aber nicht identisch wahrscheinlich sind sie auch von den anderen Catechinen, deren Ursprung nicht genau angegeben ist, verschieden. Schützenberger und Rack haben aus dem gelben Catechu von Bombay weisses, gut krystallisirendes, bei 217° schmelzendes Catechin extrahirt, welches 61,49 C und 5,21 H enthält; hieraus lässt sich die Formel $C_{30}H_{20}O_8$ berechnen. Früher hat Swanberg und dann Zwenger ein Catechin untersucht, welches 61,6, 61,1, 61,3 C und 4,7, 4,8 und 4,9 H enthielt, woraus sich die Formel $C_{20}H_{18}O_8$ berechnet. Beide Formeln stehen den obigen zwar nahe, deuten aber doch auf die Verschiedenartigkeit der Producte hin. Die übrigen Catechine, deren Formeln mehr von den obigen abweichen, können weder untereinander noch mit jenen identificirt werden und entsprechen gewiss verschiedenen Körpern. Vf. bemerkt, dass keine der analytischen Zahlen genau der Formel $C_{19}H_{18}O_8$ entspricht, welche Hlasiwetz giebt und die von den meisten Chemikern angenommen worden ist, weil sie die Spaltung dieses Körpers gut erklärt:

$$\underset{\text{Catechin}}{C_{19}H_{18}O_8} + O_2 = \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Phoroglucin.}}{2C_6H_6O_3}$$

Die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ passt weder zu des Vf's. Analysen, noch zu den der genannten anderen Autoren. (C. r. **85**. 342.)

C. O. Cech, Zur *Charakteristik des Monochloracetanilids.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 1376.)

A. W. Hofmann, Ueber einen *neuen Farbstoff.* Vf. hatte durch Martius mehrere noch unerforschte Farbstoffe erhalten, welche neuerdings in den Handel gebracht werden. Der eine davon stellte ein hellroth gefärbtes, schwach krystallinisches Pulver dar, dessen Tinte an den feurigen Glanz des Jodquecksilbers erinnert. Er ist das Natronsalz einer organischen Säure, welchem nicht unerhebliche Mengen Thonerde beigemischt sind. Die Säure wurde aus der alkoholischen Lösung des Farbstoffes in Form haarfeiner rother Krystalle erhalten. Die Zusammensetzung derselben ist $C_{16}H_{12}N_2SO_4$. Nachgebildet wurde der Farbstoff von dem Vf. durch Einwirkung von Diazobenzol auf α-Naphtol-Sulphosäure. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1378.)

Ach. Livache, Ueber die *Zusammensetzung der in den Früchten enthaltenen Gase.* Vf. hat Kirschen, Orangen, Stachelbeeren und Tomaten untersucht und die Menge der darin enthaltenen Gase sowie deren Zusammensetzung bestimmt. (C. r. **85**. 229.)

E. Paternò, *Zeorin* und *Sordidin.* Vf. hatte früher aus dem ätherischen Auszug von Zeora sordida neben Usninsäure noch zwei, als Zeorin und Sordidin bezeichnete Körper er-

halten. Bei einer späteren Verarbeitung von etwa 20 Kgrm. Flechten konnten nur einige Gramme dieser Nebenproducte erhalten werden. Bei mehrmaligem Umkrystallisiren des Sordidins aus Alkohol und Benzin und Waschen mit Aether und Chloroform, ergab sich jetzt, dass jene Substanz ein Gemenge von Zeorin u. einer bei 210° schmelzenden wohlkrystallisirten Substanz war, welche jetzt als Sordidin zu bezeichnen ist. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{10}O_8$; sie krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln oder Blättern, welche ohne Zersetzung flüchtig sind, sich in Benzin u. Alkohol ziemlich leicht, in Aether u. Chloroform wenig lösen. Beim Erhitzen mit Kalilauge verwandeln sie sich in eine krystallinische Verbindung, welche sich oberhalb 250° ohne Schmelzung zersetzt. Das Zeorin wird beim Erhitzen mit Kalilauge nicht verändert. (Gazz. Chim. **7.** 282; Ber. Chem. Ges. **10.** 1382.)

Ch. Bougarel, Ueber ein *neues Product (Phyllinsäure)*, enthalten in den Blättern verschiedener Gewächse. Ueber den bereits in der Notiz auf S. 551 erwähnten Körper giebt Vf. jetzt ausführlichere Mittheilungen. Er stellte ihn aus den Blättern des Kirschlorbeers dar, indem er dieselben mit siedendem Alkohol auszog, den Alkohol abdestillirte u. den Rückstand mit Aether aufnahm. Letzterer löst den Farbstoff u. andere bisher als fette oder harzige Stoffe bezeichnete Substanzen. Nachdem der Farbstoff durch Thierkohle entfernt und der Aether abdestillirt war, blieb ein aus kleinen krystallinischen Körnern bestehender Körper zurück, welcher in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen löslich, in Wasser aber vollständig unlöslich ist. Durch mehrmalige Fällung aus der ätherischen Lösung wurde er rein weiss erhalten. Er ist geruch- und geschmacklos, hat das Gewicht 1,014 und erscheint unter dem Mikroskope in Form von Polyedern mit sphärischen Flächen. Seine alkoholische Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes $\alpha j = +28°$. Bei 170° schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer glasartigen Masse erstarrt. Diese zerfällt bald in eine reichliche Menge von Schuppen. Wenn man die geschmolzene Masse zu einer dünnen Schicht ausbreitet, so bilden sich keine Schuppen, sondern schöne prismatische Krystalle. Erhitzt man über 180°, so zersetzt sich der Körper unter Entwickelung reichlicher weisser, angenehm balsamisch riechender Dämpfe, welche sich zu öligen Tropfen condensiren. Ueber 200° tritt völlige Zersetzung und Entwickelung empyreumatischer Dämpfe ein. Der Körper ist in Glycerin schwer löslich. Erhitzt man eine solche Lösung, welche noch einen ungelösten Antheil suspendirt enthält, so vereinigen sich die Krystallkörner zu einer teigigen Masse, welche beim Abkühlen ähnlich wie das geschmolzene Product krystallinisch erstarrt. Verdünnte Säuren wirken selbst bei Siedehitze auf den Körper nicht ein. Wenn man ihn aber mit Kali- oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur zusammenrührt, so lösen die Körner sich nicht sogleich, doch nach einigen Stunden beobachtet man an ihrer Stelle prismatische Nadeln mit quadratischer Basis, welche eine Verbindung des neuen Körpers mit dem Alkali sind. Sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in schwach alkalischen erwärmten Flüssigkeiten, unlöslich in concentrirter Kali- oder Natronlauge, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, woraus eine Abscheidung in Krystallen erfolgt. Die wässerige Lösung dieser Krystalle giebt mit Salzsäure behandelt einen weissen pulverigen Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Trocknen die Eigenschaften des ursprünglichen Körpers besitzt. Nur ist das Rotationsvermögen ein anderes, nämlich $\alpha j = +53°$; das Rotationsvermögen des Kalisalzes in alkoholischer Lösung giebt $\alpha j = +56°$. Beim Erwärmen tritt die Lösung der oben genannten Körner in Kalilauge leichter ein, sobald aber die Flüssigkeit eine gewisse Concentration annimmt oder wenn man überschüssiges Alkali zusetzt, so tritt sofort eine Abscheidung des Alkalisalzes ein. Auf dieses Verhalten hat Vf. folgende Reinigungsmethode des Körpers gegründet. Der noch gelblich gefärbte, mit einer fettigen Substanz gemischte körnige Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers (s. o.) wird mit verdünnter Kalilauge versetzt und bis zur völligen Lösung erwärmt. Die braune Flüssigkeit wird dann filtrirt und concentrirt. Nach einiger Zeit scheiden sich ölige Tropfen ab, welche an der Oberfläche schwimmen und sich zu einer theerartigen Schicht vereinigen. Bei der Abkühlung bildet sich daraus eine schwärzliche, ziemlich zusammenhängende Schicht, welche in einem Stücke abgenommen werden kann. Die darunter stehende alkalische Flüssigkeit ist fast farblos. Bei ihrer Analyse ergab sich, dass sie eine Lösung des verseiften Fettes war. Die schwärzliche Schicht wird mit destillirtem Wasser behandelt, worin sie sich bald vertheilt, und dann zum Sieden erhitzt. Man setzt nun tropfenweise Alkalilauge hinzu, bis sich der beim Einfallen der Tropfen entstehende Niederschlag nicht mehr löst. Bei ruhigem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einer Masse, welche aus den oben genannten Krystallnadeln besteht, die noch mit einer braunen Flüssigkeit vermischt sind. Durch Abtropfen und Deplaciren mit kaltem destillirten Wasser wird letztere entfernt, und der nun bleibende Rückstand ist schon beinahe rein; durch eine zweite Krystallisation wird er völlig gereinigt. — Bis jetzt hat Vf. den gleichen Körper aus den Blättern der Quitten, des Apfelbaumes, der Pfirsiche, des Mandelbaumes, der Sykomore und des Jaborandi dargestellt. Die Analyse des Kalisalzes führte zu der Formel $C_{72}H_{64}O_{16}$. Auch mit Natron wurde ein krystallinisches Salz erhalten. Das Ammoniaksalz erhält man durch Schütteln einer ätherischen Lösung der Säure mit Ammoniak und Abdampfen. Es bildet

sehr feine und lange Krystallnadeln. Noch mehrere andere Salze wurden dargestellt, auf deren Beschreibung Vf. später zurückkommen wird. Das chemische Verhalten dieses Körpers und der Umstand, dass er sich in den grünen Organen verschiedenartiger Pflanzen findet, hat den Vf. veranlasst, ihm den Namen *Phyllinsäure (acide phyllique)* zu geben. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 148)

Osc. Löw, Ueber die *Einwirkung des Cyans auf Albumin.* Leitet man Cyangas in eine Lösung von Albumin, so scheidet sich ein flockiger Körper ab, die überstehende Flüssigkeit wird durch Alkohol und Salpetersäure coagulirt und Essigsäure bringt in derselben einen bedeutenden Niederschlag hervor. Letzterer erwies sich bei der Analyse identisch mit dem erstgenannten flockigen Körper, nämlich als ein Additionsproduct von Albumin, Cyan und Wasser; doch ändern sich die quantitativen Verhältnisse der Addition mit der relativen Menge der zur Einwirkung gebrachten Substanzen. Bei einem Versuche hatte das Product die Zusammensetzung einer Verbindung von 1 Mol. Albumin, $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ + 2 Cyan C_2N_2 + 3 Wasser; bei einem anderen: 1 Mol. Albumin + 4 Cyan + 8 Wasser; bei einem dritten Versuche: 1 Mol. Albumin, 8 Cyan und 16 Wasser. Diese Producte verlieren bei Einwirkung von Alkalien einen Theil des Cyans u. sämmtliches Wasser unter Austritt von Ammoniak und Bildung von Oxalsäure, während gleichzeitig stickstoffreiche Körper entstehen. — Bei einem weiteren Versuche wurde aus dem Filtrate von dem durch Essigs. aus der Lösung abgeschiedenen Niederschlage, welches stark nach Blausäure roch, durch Eindampfen ein in kugeligen Aggregaten sich abscheidender gelblicher Körper erhalten, welcher in Alkohol und kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, beim Erhitzen Blausäure u. ein weisses Sublimat liefert, sich in kalter conc. Schwefelsäure langsam löst, durch Wasser daraus wieder als gelbes Pulver abgeschieden wird und in wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und basisch essigs. Bleioxyd hellgelbe Niederschläge giebt, endlich beim Kochen mit Natronlauge eine Spaltung erleidet, wobei Oxalsäure und Ammoniak in bedeutenden Mengen frei werden. Diesen Körper, welcher die Zusammensetzung $C_{14}H_{23}N_{11}O_{10}$ hat, nennt Vf. *Oxamoidin.* Eine quantitative Bestimmung des bei der Zersetzung austretenden Ammoniaks und der Oxalsäure gestattete die Annahme, dass hierbei aus dem Oxamoidin eine Verbindung, $C_9H_{18}N_9O_9$, abgespalten und ein Körper, $C_5H_5N_3O$ (oder wenn derselbe 1 Mol. Wasser bei seiner Abspaltung aufnimmt: $C_5H_7N_3O_2$) übrig bleibt. Wird diejenige Cyanalbuminverbindung, welche man durch Fällung der durch Einwirkung von Cyan auf Albumin entstandenen Flüssigkeit erhält, mit sehr verdünnter Natronlauge gekocht, so entwickelt sich Ammoniak und bei nachheriger Uebersättigung mit Essigsäure: Kohlens., Blausäure und Schwefelwasserstoff, während bedeutende Mengen Oxalsäure in der Flüssigkeit enthalten sind. Aus dieser lässt sich durch Essigsäure ein canariengelbes Pulver abscheiden, welches Vf. *Cyalbidin* nennt. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 60.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Th. v. Weinzierl, Beiträge zur Lehre von der *Festigkeit und Elasticität vegetabilischer Gewebe und Organe.* Die Hauptergebnisse dieser Untersuchung lauten: 1. Die mechanischen Zellen frischer, noch im lebenden Zustande sich befindenden vegetabilischen Organe (Blätter) zeigen eine geringere absolute Festigkeit als todte (trockne), während für die Elasticität dieser Organe und Zellen das Umgekehrte gilt. 2. In gewissen Fällen sind auch die Elemente der Oberhaut zu den mechanischen Zellen zu rechnen. 3. Es hat sich herausgestellt, dass die Elasticität und Festigkeit eines und desselben Gewebes (Oberhaut) an verschiedenen Stellen eines Organes verschieden sein können. So wurde gezeigt, dass die Oberhaut der Zugseite der untersuchten Blätter elastischer ist, als die der Druckseite und dass an der Schattenseite der Stengel sich eine grössere Elasticität als an der Lichtseite kundgiebt. Letztere Thatsache wurde zur Erklärung des positiven Heliotropismus herangezogen. 4. Der Unterschied in der Festigkeit und Elasticität lebender und todter (trockener) vegetabilischer Gewebe und Organe liegt nicht allein im verschiedenen Wassergehalte, sondern auch in der verschiedenen Molecularstructur der mechanischen Zellen. 5. Die Festigkeit nimmt allerdings mit der Abnahme des Wassergehaltes des betreffenden Organes zu, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze, von welcher aus die Festigkeit mit dem Wassergehalte abnimmt. (Wien. Anz. 1877. 180.)

C. Reischauer, Ueber *Mycodermabildung.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 1338.)

G. Dal Sie, Untersuchung des *Pflanzentalges (Piney-talg).* Dieser Talg wird erhalten, indem man die Früchte von Vateria indica (Malabar) mit Wasser auskocht. Dieser Talg bildet eine gelbgrüne Masse, welche bei 30° schmilzt und einen Harzgeruch verbreitet. Die Dichte beträgt 0,9102 bei 9,4°. Der Talg reagirt sauer und wird leicht verseift. Er besteht aus unverbundenen Fettsäuren und enthält 75 Thle. Palmitinsäure auf 25 Thle. Oelsäure. Schweflige Säure und andere zur Entfärbung von Fetten vorgeschlagene Mittel verändern den Talg nicht, nur Chlor bewirkt eine tiefer eingreifende Veränderung. Kurzes Kochen mit Salpeterlösung, welcher Schwefelsäure zugesetzt worden, bewirkt Entfärbung. Der Farbstoff verschwindet auch, wenn die zertheilte Masse an der Luft dem directen Sonnen-

lichte ausgesetzt wird. Die daraus verfertigten Kerzen brennen besser, als die aus gewöhnlichem Talge bestehenden und verbreiten beim Ausblasen keinen Geruch. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1381.)

C. Kraus, Ueber *künstliche Chlorophyllerzeugung* in lebenden Pflanzen bei Lichtabschluss: a. durch Einwirkung von Methylalkohol; b. durch Erschwerung des Längenwachsthums. (Landw. Vers.-Stat. **20.** 415.)

J. H. Bill, *Wechselzersetzung von Bromkalium und Chlornatrium im Organismus.* Einem gesunden Manne war eine Dosis von 5—6 Grm. Bromkalium gegeben worden u. der innerhalb 24 Stunden hernach gelassene Harn enthielt im Vergleiche mit früher einen so grossen Ueberschuss von Kalium, als dem genommenen Bromkalium entsprach, doch nicht an Brom, sondern an Chlor gebunden. Der Natriumgehalt des Harns war kaum geändert, ebenso wenig die Menge der Sulphate und Phosphate; Brom wurde nur eine geringe Spur gefunden. Dieses lässt sich nicht anders erklären, als dass das Bromkalium sich mit dem Chlornatrium des Blutes zu Chlorkalium, welches abgeschieden wird, und Bromnatrium, welches im Blute bleibt, umsetzt. (Chem. N. **36.** 86.)

G. Polli, Ueber die *antiseptischen Wirkungen der Borsäure.* Bezüglich der Aufbewahrung von Bier, Milch, Eier, Urin und von defibrinirtem Blute wurden stets unter den gleichen Verhältnissen Vergleichsversuche mit alkalischen Sulphiten und mit Phenol angestellt und hierbei zeigte sich die Borsäure viel wirksamer als die Sulphite und etwa ebenso wirksam wie das Phenol. Auch zur Desinfection von Wunden und als Desodorationsmittel kann Borsäure mit Vortheil angewandt werden. Betreffs der Einführung in den Organismus bei miasmatischen Krankheiten war zunächst die Unschädlichkeit der Borsäure bei längerem Genusse derselben festzustellen. Acht Personen konnte während 45 Tagen je 2 Grm. Borsäure täglich, und während 23 Tagen je 4 Grm. täglich, in Milch gelöst, gegeben werden, ohne dass sich das geringste anomale Symptom gezeigt hätte. Der während der Versuchszeit von den betreffenden Personen gelassene Urin erhielt sich lange Zeit sauer und ohne jedes Anzeichen von Zersetzung. Auch diabetischer Harn konnte mittels Borsäure längere Zeit unverändert aufbewahrt werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1382.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Cl. Winkler, *Mineraluntersuchungen.* 1. *Roselith*, $3\mathrm{RO},As_2O_5 + 2H_2O$, oder $(AsO)'''_2.O_6.R''_3 + 2H_2O$, wo R Calcium, Magnesium u. Cobalt bedeutet. — 2. *Cobaltspath*, $CO.O_2.Co$. — 3. *Wismuthosphärit*, $CO(O.BiO)_2$. — 4. *Uranocircit*, $BaO, 2U_2O_3, P_2O_5, 8H_2O$. (J. pr. Chem. [N. F.] **16.** 86.)

W. Smith, Ueber ein *Alkalichlorid vom Vesuv.* In einer geringen Entfernung vom activen Krater des Vesuvs fand Vf. eine Spalte, welche mit einer harten weissen Salzmasse ausgefüllt war. Eine Probe davon wurde analysirt und ergab einen Gehalt von 67,13 Chlorkalium, 31,01 Chlornatrium und 1,86 Kaliumsulphat. (Chem. N. **36.** 57.)

A. v. Lösecke, Untersuchung der *Brunnenwässer* des Herzogthums Meiningen. (Arch. Pharm. [3] **11.** 1.)

R. Bender, Notizen über einige *Mineralquellen* der Umgebung des Laachersees. (Arch. Pharm. [3] **11.** 50.)

7. Analytische Chemie.

Alfr. Riche, Ueber die *Bestimmung von Mangan, Nickel, Zink und Blei* auf elektrolytischem Wege. (C. r. **85.** 226.)

J. Munk, *Quantitative Bestimmung des Schwefelcyansäuregehaltes im Speichel.* Zur genaueren Bestimmung des Schwefelcyansäuregehaltes im Speichel war man bisher auf ein colorimetrisches Verfahren mit Eisenchlorid angewiesen. Vf. hat hierzu die Fällbarkeit des Rhodans durch Silberlösung und Bestimmung des Schwefelgehaltes dieses Niederschlages benutzt. Der Speichel wird zu dem Zwecke eingedampft, mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug verdunstet, in Wasser aufgenommen, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag, der aus Chlorsilber und Rhodansilber besteht, wird getrocknet und mit Soda und Salpeter geschmolzen. Die Sulphocyansäure geht dabei in Schwefelsäure über. Diese wird quantitativ bestimmt und gestattet einen Rückschluss auf die Menge des vorhandenen Rhodans. Im Mittel von 3 Bestimmungen fanden sich so 0,01 p. c. Schwefelcyansäure oder 0,014 p. c Schwefelcyannatrium. Der Gehalt an Chlornatrium betrug 0,175, also im Durchschnitte 12 Mal so viel. Statt den Speichel mit Alkohol zu extrahiren, kann man ihn auch stark mit Essigsäure ansäuern: dabei fällt das Mucin aus und das Eiweiss bleibt in Lösung, ohne durch die Silberlösung gefällt zu werden. Falls der Speichel sauer reagirt, ist es zweckmässig, ihn beim Eindampfen durch kohlensaures Natron zu alkalisiren, damit nicht durch Zersetzung von Schwefelcyansäure Verluste entstehen. (Virchow's Arch. **69.** 350; Medic. C.-Bl. **15.** 526.)

E. Reichardt, *Untersuchung von Weinen auf den Gehalt an Glycerin, Farbstoff etc.* (Arch. Pharm. [3] **11**. 142.)

E. Houdart, *Bestimmung der Trockensubstanz des Weines durch das Aräometer.* Vf. hat gefunden, dass man die Trockensubstanz des Weines mit grosser Genauigkeit bestimmen kann, wenn man nach dem Abdestilliren des Alkohols u. dem Verdünnen des Rückstandes auf sein ursprüngliches Volum die Dichte der letzteren Flüssigkeit mittels eines genauen Aräometers auf drei Decimalen vermittelt. Multiplicirt man dann die beiden letzten Decimalen mit 2,25, so erhält man das Gewicht des Extractes, wie solches nach einer vom Vf. früher beschriebenen Methode durch Austrocknen direct bestimmt wird. Da diese Methode indess immer eine gewisse Erfahrung und Geschicklichkeit voraussetzt, so empfiehlt Vf. folgendes Verfahren. Man bestimmt mittels des Alkoholometers den Titer des Weines und sucht in den Gay-Lussac'schen Tafeln, welche die Dichten der Alkohol-Wassergemische bei 15° geben, das entsprechende Gewicht von 1 Liter eines solchen Weines. Andererseits bestimmt man mittels eines genauen Aräometers die Dichte des Weines. Hierauf subtrahirt man beide Dichten von einander und multiplicirt die Differenz mit 2,06. So erhält man mit hinreichender Genauigkeit das Extractgewicht. Die Methode lässt sich auf Weine mit 7 bis 15 p. c. Alkohol und 15—30 Grm. Extract im Liter anwenden. Für sehr zuckerreiche Weine ist sie nicht anwendbar. Die Messungen müssen bei 15° ausgeführt werden; anderenfalls ist eine Correction anzubringen, worüber Vf. noch eine Tabelle veröffentlichen wird. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 59.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Cubebin; von H. Weidel. Man kennt schon seit geraumer Zeit unter dem Namen Cubebin einen krystallisirbaren indifferenten Pflanzenstoff, welchen Cassola und Monheim fast gleichzeitig aus den Cubeben dargestellt haben. Soubeiran und Capitaine, welche die Analyse dieses Pflanzenstoffes ausgeführt haben, fanden Zahlen, für welche die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ berechnet werden kann. Ist das Cubebin nach der Formel $C_{10}H_{10}O_3$ zusammengesetzt, so liesse sich dasselbe möglicherweise in eine nahe Beziehung zu der Eugensäure ($C_{10}H_{12}O_3$) oder zu der von Hlasiwetz und Barth (Ann. d. Chem. u. Pharm. 138. 64) entdeckten Ferulasäure ($C_{10}H_{10}O_4$) bringen. Folgende Versuche hat Vf. in diesem Sinne angestellt.

Das Cubebin, welches zu dieser Untersuchung verwendet wurde, war schon vor längerer Zeit der Sammlung einverleibt und in Wien aus Cubeben dargestellt. Eine andere Quantität bezog Vf. von Trommsdorff. Beide Partien hat er durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt. Das so gereinigte Cubebin stellt eine weisse, lockere Masse dar, die aus lauter kleinen, schwach seideglänzenden Nadeln besteht, und die sich am leichtesten in Alkohol, Benzol und Chloroform löst. Es ist krystallwasserfrei, schmilzt bei 125° C. und wird von Schwefelsäure mit prächtig purpurvioletter Farbe gelöst. Die Analyse ergab $C_{10}H_{10}O_3$. Eine alkalische Lösung des Cubebins reducirt eine Trommer'sche Kupferlösung nicht, ebenso wird beim Kochen derselben mit einer Silberlösung kein Silber abgeschieden. Da das Cubebin mit Metallen keine salzartigen Verbindungen einzugehen vermag, so hat Vf. die Einwirkung organischer Säurechloride auf dasselbe untersucht. Das Cubebin löst sich in Acetyl und Benzoylchlorid leicht auf und entwickelt beim Erwärmen der Lösung viel Salzsäure; allein bald färbt sich die Flüssigkeit roth, späterhin braun und ist dann die Bildung von Salzsäure vorüber, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chlorids eine dicke ölige Flüssigkeit, die weder für sich noch nach der Anwendung von Lösungsmitteln krystallisirbare Producte bildet. Auch die Behandlung des Cubebins mit Jodäthyl und Aetzkali führt nur zu harzigen Massen. Salpetersäure greift das Cubebin sehr heftig an und verwandelt dasselbe unter bedeutender Erwärmung und stürmischer Gasentwickelung in Oxalsäure und Pikrinsäure. Dieselben Producte erhält man auch bei Anwendung von sehr verdünnter Salpetersäure.

Lässt man eine mit salpetriger Säure versetzte ätherische Lösung von Cubebin einige Tage stehen, so nimmt dieselbe eine dunkelgelbe Farbe an, ohne jedoch einen krystallinischen Körper abzuscheiden. Wäscht man diese Lösung zur Entfernung der überschüssigen salpetrigen Säure mehrmals mit Wasser, verdunstet hierauf langsam den Aether in einer Schale, so bildet sich nach einiger Zeit eine Ausscheidung kleiner, undeutlicher, zu kugeligen Aggregaten verwachsener, nadelförmiger Krystalle, welche noch von ausgeschiedenem Cubebin durchsetzt sind. Um letzteres zu entfernen, muss man die von der ätherischen Lauge befreite Rohkrystallisation mit warmem Chloroform extrahiren, in welchem der gelbe Körper bedeutend schwieriger löslich ist, als das Cubebin. Den Rückstand von der Chloroformbehandlung löst man am besten zu seiner weiteren Reinigung in verdünntem Alkohol. Nach dem Concentriren der Lösung beginnt wieder die Abscheidung lichtgelber, mikroskopisch kleiner, feiner Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten, sich beim Erhitzen dunkel färben, später schmelzen und unter Rücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle mit leuchtender Flamme verbrennen. Die Verbindung ist stickstoffhaltig. Sie löst sich schwierig in

Wasser, leicht hingegen in Alkohol, Aether, Kalilauge und Aetzammon. Die gelbe alkoholische Lösung dieses Körpers reagirt neutral. Die bei 105° getrocknete Verbindung ist $\Theta_{10}H_6(N\Theta_2)\Theta_2$. Die Lösung des Nitrocubebins in Kalilauge ist von prächtig purpurvioletter Farbe. Es gelingt jedoch nicht, eine Kaliverbindung dieses Körpers herzustellen. Behandelt man das Nitrocubebin mit Zinn und Salzsäure, so findet wohl eine Einwirkung Statt, jedoch bilden sich hierbei nur schmierige harzige Massen, die jeder Reinigung trotzen.

Das Cubebin wird von Brom heftig angegriffen, allein die Producte, welche man erhält, wenn man dieses entweder für sich mit Cubebin zusammenreibt, oder dasselbe bei Gegenwart von Wasser mit dem Pflanzenstoffe erwärmt, oder die ätherischen Lösungen beider Körper zusammengiesst, führen nur zu graugrünen harzigen Massen, aus welchen sich chemische Individuen nicht gewinnen lassen. Nur durch die folgende Behandlungsweise kann man zu einem brauchbaren Bromproducte gelangen. Löst man etwa 20 Grm. Cubebin in der 5fachen Menge Chloroform und giebt tropfenweise Brom hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit unter starker Erwärmung und stürmischer Bromwasserstoffentwickelung erst roth, späterhin blaugrün. Fährt man mit dem Bromzusatze so lange fort, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Brom braungelb gefärbt erscheint, so tritt nach dem Hinzugeben von etwa 15 C.-C. Wasser und dem mehrtägigen Stehen der Lösung am Lichte die Bildung einer krümlichen, gelbrothen Krystallmasse ein, die den Boden des Gefässes krustenförmig überzieht. Vermehrt sich diese Ausscheidung nicht mehr, so giesst man die dunkle Lösung rasch ab, bringt die Krystalle auf eine poröse Platte und lässt das anhaftende überschüssige Brom verdunsten. Die noch sehr unreine Verbindung wäscht man zunächst mit warmem Alkohol, welcher nur anhaftende harzige Producte entfernt, ohne die Bromverbindung aufzulösen. Die krystallinische Verbindung ist in fast allen Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff etc. unlöslich, oder wenigstens so schwer löslich, dass diese zum Umkrystallisiren des Körpers nicht verwendet werden können. Als einziges Lösungsmittel für das Bromcubebin wurde das Xylol gefunden. Dasselbe löst die Substanz beim Kochen allmälig auf und scheidet dieselbe beim Erkalten rasch in der Form kleiner, weisser, blättchenförmiger an den Wänden festhaftender Krystallkrusten ab, welche hartnäckig einen gelben harzigen Körper zurückhalten. Es ist, um das Bromproduct völlig rein zu erhalten, nöthig, dasselbe 4—5 Maal aus diesem Lösungsmittel umzukrystallisiren. Im reinsten Zustande stellt das Bromcubebin ein weisses glanzloses, kreidiges Krystallpulver dar, welches beim Erhitzen, ohne erst zu schmelzen, sich unter Bildung von Brom und Bromwasserstoff und Rücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle zersetzt. Das Bromproduct ist krystallfrei und hat, bei 110° getrocknet, die Formel $\Theta_{10}H_7Br_3\Theta_2$. Die Ausbeute an dieser Verbindung ist jedoch sehr gering. Vf. erhielt aus ungefähr 20 Grm. Cubebin 12 Grm. des Bromproductes. Die von der Rohkrystallisation abgegossene Chloroformlösung giebt bei längerem Stehen nur noch unbedeutende Mengen des krystallinischen Bromproductes. Verdunstet man das Chloroform, so hinterbleibt ein braunes, sprödes, bromhaltiges Harz, aus welchem sich keine krystallinischen Verbindungen abscheiden lassen. Es wird beim Bromiren des Cubebins offenbar der grösste Theil tiefgehender zersetzt. Die Bildung des Bromproductes, welche allerdings nicht nach der gewöhnlichen Regel vor sich geht, könnte, da sich aus den gefundenen Zahlen keine andere Formel berechnen lässt, nach folgender Gleichung zu Stande kommen:

$$\Theta_{10}H_{10}\Theta_3 + 4\,Br = \Theta_{10}H_7Br_3\Theta_2 + H_2\Theta + HBr.$$

Versuche, die darauf abzielten, das Brom rückwärts zu substituiren oder Br_3 durch $(\Theta H)_3$ zu ersetzen, schlugen fehl. Das Bromproduct blieb hierbei seiner Unlöslichkeit halber vollkommen unangegriffen.

Das Cubebin erleidet durch Schmelzen mit Aetzkali eine für seine Constitution bezeichnende Zersetzung. Trägt man einen Theil des Cubebin in ungefähr die fünffache Menge von schmelzendem Kalihydrat ein, so tritt eine ziemlich lebhaft verlaufende Wasserstoffentwickelung auf. Beginnt der nach dem fortgesetzten Erhitzen durch die Wasserstoffentwickelung gebildete Schaum einzusinken, giebt eine im Wasser gelöste Probe der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure keine Ausscheidung von Cubebin mehr; so erhält man nach dem Erkalten der Schmelze eine lichtbraun gefärbte, in Wasser vollkommen lösliche Masse, die, mit Schwefelsäure angesäuert, von einigen ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt, die erhaltenen Zersetzungsproducte völlig an Aether abgiebt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein stark sauer riechender Syrup, in welchem sich bald Krystalle zu bilden beginnen. Zur Entfernung der flüchtigen Säure wurde derselbe mit Wasser der Destillation unterworfen. Das stark saure Destillat, mit Ammoniak neutralisirt und eingedampft, gab, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, ein krystallinisches Salz, dessen Silbergehalt dem Silbersalze der Essigsäure zukommt. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab die Formel $\Theta_2H_3Ag\Theta_2$. Der Destillationsrückstand wurde mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab nach dem Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit eine nur noch schwach gelbgefärbte Krystallisation, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle als weisse rhombische Tafeln wiedererhalten wurde. Diese Substanz zeigt saure Eigenschaften, schmilzt bei 198° und kann leicht an ihrer charakteristischen Eisenreaction als Protocatechusäure erkannt werden, was auch durch die Analyse bestätigt wird. Die bei 105° getrocknete Säure hat die Formel $\Theta_7H_6\Theta_4$. Die so erhaltene Säure gab auch beim Destilliren Brenzcatechin, welches nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzp. 102° hatte und alle Reactionen desselben besass. Ausser Kohlensäure, Essigsäure und Protocatechusäure

konnten keine anderen Zersetzungsproducte aufgefunden werden. Die Zersetzung, welche das Cubebin beim Schmelzen mit Aetzkali erleidet, kann daher durch die Gleichung

$$\underset{\text{Cubebin}}{C_{10}H_{10}O_3} + 8O = \underset{\text{Protocatechus.}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + CO_2$$

ausgedrückt werden. Die Ausbeute an Protocatechusäure ist überraschend gut, Vf. erhielt aus je 20 Grm. Cubebin zwischen 10 und 14 Grm. Protocatechusäure.

Hlasiwetz u. Grabowski (1866. 443) erhielten durch Verschmelzen der Eugensäure auch Protocatechusäure neben Essigsäure und Kohlensäure. Ebenso liefert die von Hlasiwetz und Barth (1866. 435) in der Assa foetida aufgefundene Ferulasäure dieselben Zersetzungsproducte. Die Zersetzungsweisen finden sich in nachstehenden Gleichungen ausgedrückt.

$$\underset{\text{Eugensäure}}{C_{10}H_{12}O_3} + 7O = \underset{\text{Protocatechus.}}{C_7H_6O_4} + C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2O,$$

$$\underset{\text{Ferulasäure}}{C_{10}H_{10}O_4} + 4O = C_7H_6O_4 + C_2H_4O_2 + CO_2.$$

Directe Versuche, die Vf. inzwischen ausgeführt hat, um das Cubebin in Ferulasäure oder Eugenöl überzuführen, lieferten ein negatives Resultat. Behandelt man Cubebin selbst mit den schwächsten Oxydationsmitteln wie Silberoxyd, so erhält man immer nur Oxalsäure.

Erlenmeyer (Jahresb. 1866. 373) erhielt durch Destillation der Eugensäure mit Jodwasserstoff, Jodmethyl und ein rothes Harz von der annähernden Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$. Er schliesst aus dieser Reaction auf eine leicht abtrennbare Methylgruppe im Moleküle des Eugenols. Erhitzt man in einem geräumigen Kolben Cubebin mit Jodwasserstoff vom Siedepunkte 130° zum Kochen, so bildet sich auch ein anfänglich lichtroth, späterhin dunkel werdendes Harz, ohne dass aber die Bildung von Jodmethyl eintritt. Erhitzt man hingegen Cubebin mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 160°, so entweicht beim Oeffnen derselben Chlormethyl, allein das Cubebin ist hierbei in eine kohlige Masse verwandelt worden.

Borgmann und Gräbe (1871. 435) stellen auf Grund der Bildung der Dimethoxybenzoësäure aus dem Methyläther des Eugenols, der Protocatechusäure beim Schmelzen mit Aetzkali, der Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms durch Säureradicale und der Abtrennbarkeit einer Methylgruppe für das Eugenol folgende Formel auf:

$$C_4H_3\begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CH_2-CH = CH_2 \end{cases}$$

Obzwar das Cubebin nach den mitgetheilten Thatsachen im nächsten Zusammenhange mit dem Eugenol stehen dürfte, so sind diese doch nicht ausreichend, um eine Constitutionsformel desselben aufzustellen. Vf. wird, sobald er wieder in Besitz grösserer Mengen Cubebins gelangt sein wird, über diesen Gegenstand weiter berichten. (Sitzungsb. d. Wien. Akad. 74. 2. Abth. 377.)

Ueber den Ixolyt; von H. Weidel. Mit dem Namen Ixolit oder Hartin findet man in den grösseren Lehrbüchern der Mineralogie ein fossiles Harz bezeichnet, welches neben dem gut krystallisirenden Hartit auf den Braunkohlen von Oberhart bei Gloggnitz vorkommt. Der Ixolyt wurde wie der Hartit von Haidinger aufgefunden und beschrieben. Der Ixolyt ist von dunkelgelber bis tiefrothbrauner Farbe und findet sich auf den Bruchflächen der Kohlen, welche durch Sprünge und Spalten des Flötzes gebildet sind, in Form halbflüssiger lichtgefärbter Tröpfchen, die, an die Luft gebracht, bald erhärten und eine dunkle Farbe annehmen.

Da Vf. im Besitze einer grösseren Menge von solchem Harze war, so untersuchte er das Verhalten desselben gegen schmelzendes Aetzkali. Zu diesem Behufe wurde der Ixolyt durch Auflösen in Alkohol, Filtriren der Lösung und Fällen derselben mit Wasser von den ihn begleitenden Verunreinigungen befreit. Ein Theil dieses gereinigten lichtgelben Harzes wurde mit ca. der fünffachen Menge Aetzkali in einer geräumigen Silberschale so lange geschmolzen, bis die Wasserstoffentwickelung ihrem Ende nahte. Bei Beginn dieser Operation entwichen eine grosse Menge aromatisch riechender Dämpfe. Die in Wasser gelöste Schmelze wurde mit Schwefelsäure angesäuert, von einer unbedeutenden Menge ausgeschiedener harziger Producte abfiltrirt u. mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten einen stark sauren Syrup, der neben viel Essigsäure noch einen krystallisationsfähigen Körper enthielt, der nach passender Reinigung leicht als Brenzcatechin erkannt werden konnte. Dasselbe besass nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzp. von 102° C. und ergab bei der Analyse die Formel $C_6H_6O_2$. Schinnerer u. Morawski haben durch Verschmelzen des mittels Alkohol aus Braunkohlen extrahirbaren Harzes auch Brenzcatechin erhalten. Es ist somit kaum zu zweifeln, dass der Ixolyt mit den in den meisten Braunkohlen vorkommenden Harzen identisch ist, so wie auch Vf. vermuthet, dass die unter dem Namen Retinit, Jaulingit, Kranzit etc. beschriebenen Harze beim Verschmelzen mit Aetzkali Brenzcatechin liefern werden. (Sitzungsb. d. Wien. Akad. 74. 2. Abth. 387.)

Untersuchung des Säuerlings von O' Tura in Ungarn, von H. Weidel und G Goldschmiedt. Die untersuchte Quelle befindet sich etwa 20 Minuten ausserhalb des Marktes

O' Tura am östlichen Abhange der kleinen Karpathen auf einer grossen Wiese, welche von drei Seiten durch sanft abfallende Hügel begrenzt wird. Die Fassung der überaus ergiebigen Quelle besteht aus einem kreisrunden steinernen Becken, dessen Mauerwerk jedoch keine Sicherheit bietet, dass dem Eindringen von Tagwässern gesteuert sei. Eine Verdünnung des Quellwassers muss aus diesem Grunde um so mehr befürchtet werden, da ungefähr 4—6 Mtr. vom Beckenrande ein Bach mit ziemlich starkem Gefälle vorbeifliesst, dessen Bett höher liegt, als der Wasserspiegel der Quelle. Das Wasser der Quelle erscheint im Glase vollkommen klar, hat einen angenehm säuerlichen Geschmack, die Reaction auf Lackmus ist entschieden sauer, nach dem Verflüchtigen der Kohlensäure stark alkalisch. Die Menge der sich aus der Quelle entwickelnden Gase ist beträchtlich. Die Temperatur des Wassers wurde während eines heissen Sommertages zu 10° C. gefunden. Das spec. Gew. des Wassers beträgt bei 22,9° C. 1,00107. Die qualitative Analyse ergab einen Gehalt an Kieselsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Chlor, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Thonerde, Kali und Natron; ausserdem konnten Spuren von Phosphorsäure, organischer Substanz und Ammoniak nachgewiesen werden. Die nach den bekannten Methoden der Mineralwasseranalyse von Bunsen und Fresenius ausgeführten quantitativen Bestimmungen ergaben im Mittel aus 3—4 Versuchen folgende Zahlen:

	In 10,000 Thln.	In 1 Wr. Pfd. 7680 Gran
Schwefelsaures Kali	0,0100	0,0077
Chlorkalium	0,0044	0,0034
Chlornatrium	0,4710	0,3617
Kohlensaures Natron	1,8512	1,4217
Kohlensaure Magnesia	1,1576	0,8890
Kohlensaurer Kalk	4,3660	3,3561
Kohlensaures Eisenoxydul	0,[illegible]602	0,0462
Thonerde	0,0063	0,0048
Kieselsäure	0,1402	0,1077
Summe der fixen Bestandtheile	8,0669	6,1973
Halbgebundene Kohlensäure	3,3138	2,5450
Freie Kohlensäure	4,2264	3,2449

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass das untersuchte Wasser unter die schwachen „alkalisch muriatischen Säuerlinge" zu zählen ist. Berücksichtigt man den Gehalt an kohlensaurem Natron und kohlensaurem Eisenoxydul und sieht von dem für Heilzwecke minder wichtigen kohlensauren Kalk und kohlensaurer Magnesia ab, so lässt sich dieser Säuerling am besten mit dem von Borszék vergleichen.

Die der Quelle entsteigenden Gase wurden ebenfalls gesammelt und der Analyse unterworfen. Es enthalten 100 Volumen derselben 9,86 Kohlensäure, 86,51 Stickstoff, 3,42 Sauerstoff. (Sitzungsb. d. Wien. Akad. **74**. 2. Abth. 391.)

Notiz über das Quassiin, von G. Goldschmiedt und H. Weidel. Unter dem Namen Quassiin wird ein von Winkler im J. 1835 aus dem Holze und der Rinde von Quassia amara L. dargestellter Pflanzenstoff beschrieben. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_3$ und soll in seiner reinsten Form kleine Krystallsäulen darstellen. Später bestätigte Wiggers die Angaben Winkler's. Um den grossen Aufwand an Alkohol, welchen die Darstellungsmethode Winkler's erfordert, zu umgehen, haben Vff. das Holz mit Wasser, in welchem das Quassiin nach Winkler auch löslich ist, extrahirt. Der wässerige Extract wurde nach dem Eintrocknen wieder in Wasser gelöst und vom ungelöst bleibenden filtrirt. Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten ein braungelbes, nach dem Trocknen sprödes Harz, welches in Alkohol gelöst und zur Entfernung färbender Bestandtheile mit alkoholischer essigsaurer Bleilösung gefällt wurde. Das Filtrat, welches nach dem Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff lichtgelb gefärbt war, krystallisirte nicht, nach dem Verdunsten desselben blieb ein gelbes, nach einiger Zeit braun werdendes Harz zurück, aus welchem selbst bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel keine krystallinische Verbindung abgeschieden werden konnte. Der vorhin erwähnte Bleiniederschlag ergab auch nicht das krystallisirte Quassiin.

Da man trotz der verschiedenen eingeschlagenen Darstellungsweisen u. Reinigungswege keinen krystallisirten Bitterstoff erhalten konnte, so muss es dahin gestellt bleiben, ob das Quassiin in der von Winkler und Wiggers beschriebenen Form zu erhalten sei. Vff. haben das lichtgelbe Harz aus Quassiin in der von Hlasiwetz und Barth bei ihrer Untersuchung über die natürlichen Harze angewendeten Weise mit Kalihydrat verschmolzen. Nach einer stürmisch verlaufenden Reaction konnten sie die gebildeten Producte aus der in Wasser gelösten, mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze leicht durch Aether extrahiren. Der Aether hinterliess nach dem Verdampfen einen Syrup, in welchem sich Krystalle bildeten, die an ihren Eigenschaften, sowie an dem charakteristischen Verhalten gegen Eisenchlorid bestimmt als Protocatechusäure erkannt wurden. Neben Proto-

catechusäure konnte nur noch Essigsäure nachgewiesen werden. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. **74.** 2. Abtheil. 389.)

Ueber das von Schwarzenbach beobachtete Verhalten des Jods zum Quecksilberchlorid-Amid (sog. weissen Präcipitat) unter Mitwirkung von Alkohol und eine gefahrlose Bereitung von Jodstickstoff; von R. Böttger. Bekanntlich kann man Jod in beliebigen Mengenverhältnissen mit dem weissen Präcipitate mischen und zusammenreiben, ohne etwas Anderes als die Bildung von Jodquecksilber zu beobachten. Ganz anders gestaltet sich aber die Sache, wenn das Gemenge von Jod und Präcipitat mit Weingeist (am zweckmässigsten mit absolutem Alkohol) übergossen wird, da dann nach einiger Zeit unfehlbar eine Explosion eintritt, welche bei Anwendung von Glas- oder Porcellangefässen fast ohne Ausnahme die Zertrümmerung der letzteren zur Folge hat. Es ist dabei ganz gleichgültig, ob ein feingeriebenes und inniges Gemenge beider Substanzen zur Verwendung kommt, oder ob grössere Stücke blätterigen Jods mit dem Präcipitate sorglos übereinander geschichtet werden. Ueberschüttet man zu dem Ende, etwa in einer Porcellanschale, ein Gemenge von 4 Grm. weissem Präcipitat und 5 Grm. grossblätterigem Jod mit 70 C.-C. (60 Grm.) absolutem Alkohol, überdeckt die Porzellanschale mit einer etwas weiten Holzkiste (um sich vor den durch die Explosion umhergeschleuderten Massen von Jodquecksilber, Jodstickstoff und Porcellanscherben zu schützen), so sieht man meistens schon innerhalb 30 bis 45 Minuten die Explosion eintreten, und es ist keinem Zweifel unterworfen, dass dieselbe hier von dem so leicht sich zersetzenden und nach und nach anhäufenden Jodstickstoff herrührt. Schwarzenbach beobachtete hierbei stets auch vor dem jedesmaligen Eintritte der Explosion eine Stickgasentwickelung und zuweilen auch eine Ausscheidung krystallinischen Sublimates (Quecksilberchlorids). — Liess man auf ein Gemenge von 4 Grm. Präcipitat und 6 Grm. Jod, statt Aethylalkohol, Chloroform oder Amylalkohol einwirken, so konnte man zwar fortan eine Entwickelung von Gas beobachten, niemals aber eine Explosion, und eben so wenig ein starkes Knallen innerhalb der Flüssigkeit (wie Schwarzenbach angiebt).

Hieran knüpft Vf. die Beschreibung eines schon seit Jahren von ihm befolgten Verfahrens einer vollkommen gefahrlosen Bereitungsweise des so ausserordentlich leicht explodirenden Jodstickstoffes. Versetzt man, nach den Angaben verschiedener Handbücher der Chemie, eine alkoholische Lösung von Jod mit Aetzammoniakflüssigkeit, so sieht man zwar augenblicklich den Jodstickstoff in Gestalt eines zarten, sammetschwarzen Pulvers sich abscheiden, indess, auf diese Weise bereitet, beim Aussüssen und Trocknen ein Präparat entstehen, welches bei der allerleisesten Berührung, ja in den meisten Fällen ohne irgend ein Veranlassung, ganz von selbst unter starker Detonation sich zersetzt. Fällt man dagegen eine Chlorjodlösung (erhalten durch Behandlung von fein gepulvertem Jod mit Königswasser in der Wärme) mit Salmiakgeist, so erhält man ein Präparat, welches sich leicht auf einem Filter aussüssen und im feuchten Zustande ohne alle Gefahr handhaben lässt. Vertheilt man dasselbe dann in ganz kleinen Antheilen auf mehrfach zusammengelegtem Fliesspapiere und lässt es bei mittlerer Temperatur vollkommen trocken werden, so sieht man dasselbe in diesem trockenen Zustande niemals von selbst explodiren, sondern erst dann, wenn man es mit einem Holzstäbchen und dergleichen berührt. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1875—76; Pol. Notizbl. **32** 219.)

Ueber die Fällung des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd, von G. Rosenthal. Um das Mangan in Manganerzen, manganhaltigen Eisenerzen und daraus dargestelltem Spiegeleisen und Ferromangan zu bestimmen, bringt man die Substanz in Lösung, fällt das Eisen durch essigsaures Natron, dampft das Filtrat auf etwa 150 C.-C. ein, setzt für je 0,1—0,15 Grm. Mangan etwa 10 C.-C. einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die 10 Vol.-Proc. H_2O_2 enthält, hinzu und lässt $^1/_2$—1 Stunde in gelinder Wärme stehen. Neutralisirt man alsdann allmälig mit wenigen Tropfen verdünntem Ammoniak, so fällt sofort schwarzes flockiges Mangansuperoxydhydrat aus unter gleichzeitigem Freiwerden von Sauerstoff, von der Einwirkung von Ammoniak auf überschüssiges H_2O_2 herrührend. Nun wird gelinde erwärmt unter Erneuerung des Ammoniakzusatzes, wobei die Gasentwickelung noch einige Zeit fortdauert. Es ist leicht, die Fällung so einzurichten, dass der Ammoniakgeruch nach Beendigung derselben eben noch wahrnehmbar ist. Diese lässt sich leicht daran erkennen, dass der Niederschlag das Bestreben zeigt, sich von der Flüssigkeit zu trennen, ganz ähnlich wie bei der Fällung von Eisenoxydhydrat durch Ammoniak. Das Erwärmen kann fortgesetzt werden, um die Theile des voluminösen Niederschlages zu verringern und das Absetzen zu beschleunigen. Filtrirt wird sofort, mit heissem Wasser decantirt und schliesslich auf dem Filter gewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction. Bei richtiger Manipulation muss der Niederschlag schwarz aussehen. Ein grosser Ueberschuss H_2O_2 ist zu vermeiden. War zu wenig zugesetzt, so ist die Oxydation unvollständig. Ein Theil des Mangans entzieht sich dann der Fällung, das Ausfallende ist nur bräunlich und setzt sich schlecht ab. Viel Chlorammonium beeinträchtigt die Fällung, eine kleine Menge nicht. (Pol. J. **225.** 154.)

Directe Bestimmung von Gold neben Arsen, Kupfer, Eisen, Zink im Antimonregulus, von A. Gawalovski. 100 Grm. Reguluspulver werden in einem geräumigen Porcellantiegel mit goldfreiem Zink zusammengeschmolzen, auf eine Porcellanplatte ausgegossen, die Legi-

rung nach dem Erkalten in Stücke zerbrochen und in verdünnter Schwefelsäure zuerst kalt, dann warm aufgelöst. Das Antimonwasserstoffgas, welches event. auch Arsenwasserstoff enthält, leitet man in Höllensteinlösung, um, wenn nöthig, die Gegenwart des Arsens in der Absorptionsflüssigkeit, welche bekanntlich das Antimon als Antimonsilber in dem Bodensatze enthält, nachzuweisen. Nach beendigter Gasentwickelung wird der Rückstand aufgekocht, erkalten gelassen und wiederholt mit warmem Wasser macerirt und decantirt, so lange noch Salze in Lösung übergehen. Auf diese Weise wird Kupfer, Zink und Eisen gänzlich entfernt. Den Rückstand löst man nun in Königswasser und verdampft zur Trockne, weicht mit Weingeist auf, decantirt (oder besser filtrirt durch Glaswolle) bis zur Erschöpfung, d. i. bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gelb, sondern farblos abläuft, verdampft den weingeistigen Auszug im Wasserbade, lässt erkalten und zieht mit Aether aus. Den abgeschiedenen ätherischen Auszug giebt man in einen tarirten Porcellantiegel und verdunstet ihn an einem warmen Orte nach und nach, trocknet scharf aus, glüht und wiegt das Gold direct als solches. Verf. hat auf diese Art eine grosse Anzahl von Regulusproben aus Mileschau in Böhmen, Kiraly Lubdla in Ungarn und Rosenau untersucht und sowohl seine Controlanalysen einerseits, als auch die in Freiberg ausgeführten Abtriebproben haben höchst übereinstimmende Resultate gegeben. Auch auf die Untersuchung der Antimonerze (besonders Spiessglanz, dann das Antimonium crudum der Hüttenmänner) hat Vf. seine Methode ausgedehnt und befriedigende Resultate erhalten. Man röstet die Probe in einem schief stehenden Porcellantiegel ab, löst in Salzsäure, zuletzt in der Wärme auf, und zerlegt mit einem Zinkstabe. Den Rückstand laugt man mit vielem, mit Weinsäure versetzten Wasser aus, um zurückbleibendes Antimonchlorid mit zu entfernen, und verfährt dann wie beim Regulus angegeben wurde. (Pharm. Centralh. **18**. 265.)

Quantitative Bestimmung der organischen Stoffe in Brauch- u. Trinkwasser; von J. P. Dahlem. Weder die Fleck'sche Silberlösung noch das übermangansaure Kali, noch die Bestimmung des Stickstoff- und Kohlenstoffgehaltes durch Verbrennung nach Frankland, noch die mikroskopische Untersuchung des Verdunstungsrückstandes, noch der in kürzerer oder längerer Zeit erfolgende Niederschlag durch eine Tanninlösung geben den erforderlichen Aufschluss über die Qualität der in einem Wasser enthaltenen organischen Substanz. Diese Qualitätsbestimmung lässt sich auch nicht in solcher Weise erstreben. Wir müssen hierfür die biologisch-chemische Frage: „Ist die organische Substanz solcher Art, dass sie als Nährsubstanz für die der Familie der Schimmelpilze angehörenden niederen Organismen bezeichnet werden kann", beantworten. Da es eine Eigenthümlichkeit dieser Organismen ist, auf geronnenen Eiweissstoffen besser zu gedeihen als auf ungeronnenen, ja dies schon auf blos damit überzogenen, durchtränkten oder zu hautartigen Gebilden vereinigten Stoffen zu thun, so wählte Vf. zu seinen Versuchen in dieser Richtung die Erzeugung der Häute* mittels einer 5proc Tanninlösung. Von derselben goss man stets 5 C.-C. zu 100 C.-C. des zu prüfenden Wassers und fand, dass sich bei all den Wässern, wo eine Trübung eintrat, gleichviel ob nach kürzerer oder längerer Zeit, auch Pilzvegetation bis zu vollständigen dicken Rasen zeigte, und dass dieselbe im entgegengesetzten Falle unter ganz gleichen Verhältnissen bei Zimmertemperatur von 12 bis 15° sich nie einstellte, trotz wochenlangen Nebeneinanderstehens der damit gefüllten Cylinder. Wässer, welche mit dieser Tanninlösung versetzt Trübung und Pilzvegetation ergaben, thaten dies nach Entfernung der organischen Substanz durch Abrauchen und Erhitzen mit der Auflösung des Rückstandes nicht mehr. Da vorstehende Prüfung von Jedermann leicht und ohne weitere Hülfsmittel ausgeführt werden kann, so dürfte sich dieselbe zur Mitentscheidung, ob ein Wasser als Trinkwasser zu gebrauchen ist oder nicht, ganz besonders empfehlen. (Pol. Journ. **225**. 201.)

Ueber das Monomethylanilin; von Willm und Ch. Girard. Dasselbe wurde durch Einwirkung von Anilin auf Trimethylanilin oder auf Trimethylphenylammoniumchlorid (Ch. Lauth) oder endlich durch Behandlung von Methyljodid mit überschüssigem Anilin dargestellt. In allen Fällen wurde eine flüssige, bei 192° siedende Base erhalten. Als man dieselbe aber durch Umwandlung in krystallisirbare Salze oder durch Destillation zu reinigen versuchte, spaltete sie sich stets in Anilin und Dimethylanilin. Bei der Darstellung der Salze (Sulphat, Jod- und Chlorhydrat) erhielt man immer ein Anilinsalz, welches analysirt wurde, und Dimethylanilin. Eine wiederholte Destillation ergab eine Spaltung in bei 184° siedendes Anilin und bei 202° siedendes Dimethylanilin. Hiernach scheint also das Monomethylanilin sich mit grösster Leichtigkeit unter verschiedenen Umständen in dieser Weise zu zerlegen; sein Erstarrungspunkt wurde zu —32°, der des Anilins —12,5° und der des Dimethylanilins —8 bis —4° gefunden. Das Monomethylanilin gab mit Chlorkalk eine dunkelviolette Färbung, während sich das Anilin damit blassviolet und das Dimethylanilin gelb färbte. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure trat sofort eine intensive Blaufärbung ein, während

* Diese hautartigen Gebilde geben sich durch sofort auftretendes Schillern der Oberfläche zu erkennen. Die gleichzeitig sich einstellende Pilzvegetation kann auch ohne Mikroskop durch die Kohlensäurebläschen, welche sich am Rande der Oberfläche sammeln, nachgewiesen werden. Denn ohne Pilz findet keine solche Uebertragung des Sauerstoffes der Luft auf das Tannin Statt, dass dasselbe in Kohlensäure und Wasser zerfällt.

das Anilin eine solche nur mit einem grossen Ueberschusse von conc. Schwefelsäure gab. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 49.)

Ueber ein Dissociationsproblem, von A. Horstmann. Wie die Verdampfung, so kann auch die Dissociation durch den Druck der entstehenden Gase verhindert und rückgängig gemacht werden; bei letzterer wird derselbe nicht wie bei der ersteren von einem einzigen Gase ausgeübt, sondern er setzt sich zusammen aus den Partialdrucken der gemengten gasförmigen Bestandtheile Findet die Dissociation im luftleeren Raume Statt, so sind dieselben immer in demselben Verhältnisse gemischt. Anders verhält es sich, wenn die Dissociation eines festen Körpers, dessen Bestandtheile gasförmig sind (Salmiak, carbaminsaures Ammon), bei Gegenwart eines Ueberschusses eines dieser Bestandtheile vor sich geht. Nach der vom Vf. aufgestellten Theorie wird, wenn man den Partialausdruck des einen Bestandtheiles vermehrt, der des anderen stets herabgedrückt. Experimentell wurde dies beim carbaminsauren Ammoniak nachgewiesen, welches sich leicht in 1 Mol. CO_2 und 2 Mol NH_3 dissociirt. Hier ist die Verminderung der Spannung des Ammoniaks durch Kohlensäureüberschuss grösser, als umgekehrt die der Kohlensäurespannung durch einen gleich grossen Ueberschuss von NH_3. Beim Salmiak, der aus gleich grossen Vol. NH_3 und HCl besteht, würde ein gleich grosser Ueberschuss eines jeden der Bestandtheile gleiche Aenderungen hervorbringen. Bezeichnen p_2 und p_3 die Partialdrucke der beiden Gase, in die ein fester Körper sich dissociirt, und m und n die Anzahl der Moleküle derselben, in die er zerfällt, so ist Gleichgewicht vorhanden, d. h. es erfolgt weder Bildung noch Zersetzung, wenn $p_2^m \cdot p_3^n = \delta$, worin δ nach Horstmann eine Function der Temperatur allein bezeichnet. Für Salmiak ist $m = n = 1$ (er zerfällt in je ein Mol. NH_3 und HCl), also

(1) $$p_2 . p_3 = \delta;$$

für carbaminsaures Ammon dagegen ist $m = 1$, $n = 2$ (es bilden sich 2 Mol. NH_3, 1 Mol. CO_2), also

(2) $$p_2 . p_3^2 = \delta.$$

In jedem Falle muss der Partialdruck des einen Gases sinken, wenn der des anderen steigt, aber nach (2) nimmt durch Zunahme von p_3 der Druck p_2 der Kohlensäure stärker ab, als umgekehrt bei gleicher Zunahme von p_2 der Ammoniakdruck.

Nach Pfaundler's Theorie besteht Gleichgewicht in dem Gasgemische über dem dissociationsfähigen Körper, wenn sich in der Zeiteinheit ebenso viel Moleküle der Verbindung bilden als zersetzen. Die Zahl der zersetzten Moleküle ist hauptsächlich durch die Temperatur bestimmt, unabhängig von der Zusammensetzung des Gasgemisches, während die Zahl der sich bildenden von letzterer abhängt; sie ist bedingt von der Häufigkeit des Zusammentreffens der Theilmoleküle; je öfter die CO_2-Moleküle mit NH_3-Mol. zusammentreffen, um so mehr Moleküle carbaminsauren Ammoniaks werden gebildet. Da zur Bildung von 1 Mol. desselben 2 Mol. NH_3 auf 1 Mol. CO_2 nöthig sind, so bedingt die Vermehrung der Zahl der Moleküle des einen Gases nicht in beiden Fällen die gleiche Verminderung derer des anderen. Da aber die Anzahl der Gasmoleküle dem Drucke des Gases proportional ist, so findet man durch Wahrscheinlichkeitsrechnung obige Gleichung.

Zur Vergleichung von Theorie und Experiment fasst man bequemer das Gasgemisch auf als bestehend aus einem Ueberschusse von CO_2 oder NH_3, dessen Partialdruck P sei, und carbamins. Ammondampf mit dem Partialdrucke p im luftleeren Raume u. p_1 in Gegenwart des überschüssigen Gases. Man transformirt dann die frühere Gleichung. Für das Ammoniumcarbamat ist in der Gleichung $p_1 = {}^3/_2 p_2$ u. $P = p_2 - {}^1/_2 p_2$, also ${}^4/_9 p_1^2 (P + {}^1/_2 p_1) = \delta$, wenn CO_2 im Ueberschusse, $p_1 = 3 p_2$ und $P = p_2 - 2 p_2$, also ${}^1/_3 p_1 (P + {}^2/_3 p_1)^2 = \delta$, wenn NH_3 im Ueberschusse vorhanden ist. p_1 wird stets kleiner, wenn P wächst; die Dampfspannung ist im leeren Raume, d. h. für $P = 0$ am grössten; es ist dann ${}^4/_{27} p^3 = \delta$. Ersetzt man δ durch p und schreibt: $\frac{P}{p} = x$ und $\frac{p_1}{p} = y$, so ist für CO_2-Ueberschuss: $(3x + y) y^2 = 1$, und für NH_3-Ueberschuss: $y ({}^3/_2 x + y)^2 = 1$.

Aus zahlreichen Versuchen ergab sich eine befriedigende Bestätigung der Theorie, soweit dies bei den schwierigen Versuchen und bei der nicht strengen Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes zu erwarten war. Die Dissociationsspannung D ist bei Gegenwart eines der Zersetzungsproducte stets kleiner als im leeren Raume; indifferente Gase (Luft) bewirken dagegen keine merkliche Aenderung derselben. Wächst der Druck des überschüssig vorhandenen Bestandtheiles, so nimmt die Verminderung von D entsprechend den obigen Gleichungen zu. D wird bei allen Temperaturen durch denselben Bestandtheil in demselben Verhältnisse vermindert, wenn der Druck des vorhandenen Ueberschusses zu der Dissociationsspannung im leeren Raume, welche der Versuchstemperatur entspricht, in demselben Verhältnisse steht. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 17 u. 22°; D beträgt für das Ammoniumcarbamat im Vacuum nach Naumann 50—70 Mmtr. Betrug der Druck des CO_2-Ueberschusses etwa das Doppelte, resp. Sechsfache der entsprechenden Dissociationsspannung im Vacuum, so war diese Spannung auf etwa 40, resp. 20 p. c. des ursprünglichen Werthes herabgedrückt. Die Spannkraftsverminderung bei Gegenwart von NH_3 war beträchtlicher, als nach der Theorie zu erwarten war; bei doppeltem Drucke war die Tension nur 10, bei dem sechsfachen nur 2 bis 3 p. c. des ursprünglichen Werthes. (Beibl. z. Ann. d. Phys. u. Chem. 1. 388.)

Ueber die Bereitung des Stickstoffes, von W. Gibbs. Man erhält reinen Stickstoff, wenn man eine Lösung von käuflichem salpetrigs. Natron mit einer Lösung von schwefelsaurem od. salpetersaurem Ammoniak mischt und die Mischung mit einer starken Auflösung von Kaliumdichromat versetzt und dann das Ganze erwärmt. Enthalten die angewandten Salze Chlor, so muss man das Gas mit Kali- oder Natronlauge waschen. (Ber. Chem. Ges. 10. 1387.)

Technische Notizen.

Notizen aus der Schwefelsäurefabrication, von Friedr. Bode. 1. *Ersatz für Salpeter oder Salpetersäure.* Neben der Verwendung der in den Anilinfabriken übrig bleibenden, mit Stickstoffverbindungen beladenen starken Schwefelsäure findet auch die Benutzung der Rückstandssäure von der Nitroglycerinfabrication, die ebenfalls jene Verbindungen reichlich enthält, schon seit Jahren Statt. Die Regeneration der Stickstoffverbindungen kann ebenso wohl im Gloverthurme wie in der Kochtrommel erfolgen. An anderen Orten treibt man jedoch aus dieser rückständigen Schwefelsäure auch die Stickstoffverbindungen thunlichst ab u. erzeugt dabei eine schwache Salpetersäure, welche in die Vorlagen bei der Salpetersäurefabrication mittels Chilisalpeter u. Schwefelsäure vorgeschlagen wird. Die immer noch etwas nitros übrigbleibende Schwefelsäure wird zum Aufschliessen von Phosphaten verwendet und das erzielte Product als „Nitril-Superphosphat" in den Handel gebracht Leider dürfte beim Aufschliessen ein Theil der Stickstoffverbindungen verloren gehen.

2. *Etagen- oder Plattenöfen.* Die von manchen Seiten gehegte Befürchtung, dass man in diesen Oefen für Feinkiesverbrennung verdünnte Röstgase erhalte, ist völlig grundlos. Bei einem derartigen vom Vf. erbauten Ofensysteme stellte er am 3. Tage nach der Inbetriebsetzung, als der Arbeiter $^1/_2$ Mal mehr Zeit zur Bearbeitung der Oefen brauchte als nach später erlangter Uebung, Untersuchungen an über die Schwankungen im Gehalte der Gase an schwefliger Säure. Er untersuchte mit der Gasbürette von Cl. Winkler und etwa $^1/_5$ Normal-Jodlösung und machte in 3 Stndn. hinter einander in regelmässigen Zeiträumen 16 einzelne Versuche. Es ergaben sich folgende Zahlen für den Volumprocentgehalt an schwefliger Säure:

7,20	6,30	7,10	7,20	7,40	8,20	8,00	6,60
6,10	7,00	6,80	6,30	7,80	6,60	6,40	6,30

demnach Differenz etwa 2 p. c. Es fand während dieser Zeit ein zweimaliges Bearbeiten der Oefen Statt, und es muss noch bemerkt werden, dass die maximale Gasstärke bald nachher noch auf 8,5 p. c. erhöht und die Differenz auf unter 1,5 Volproc. herabgedrückt wurde. Man röstet in diesen Oefen auf unter 1 p. c. Schwefel im Abbrande ab, und verkaufen mehrere Fabriken, denen der Vf. solche Etagenöfen einrichtete, den Abbrand an Eisenhütten zurück. Die beiden untersten Etagen sind bei normalem Betriebe völlig dunkel. (Das Gleiche gilt auch für den dem Vf. patentirten Ringofen.) Ein Mann bedient 4 Oefen zu 3000 Kil. in 24 Stdn. und schafft den Schwefelkies heran; zum Auskarren des Abbrandes ist ein zweiter Mann jede zweite Schicht 3 Stunden lang beschäftigt.

Sinterungen hat Vf. im Etagenofen noch niemals wahrgenommen; wohl aber können dieselben, wie er mehrfach erlebt hat, im Gerstenhöfer'schen Ofen, wo sie übrigens viel gefährlicher sind, auch bei einem einfachen Kiese so überhand nehmen, dass der Ofen im oberen Theile nahezu verstopft ist und die prismatischen Träger sich in der Hitze durch die Belastung nach unten durchbiegen. Nichts ist leichter, als bei Anwendung des Etagenofens ein beliebiges Quantum Schwefel im Erz, falls derselbe für folgende Verarbeitung des letzteren nöthig und nützlich sein sollte, rückständig zu lassen. Man braucht zu diesem Zwecke entweder nur weniger Luft zu geben, oder man hat mehr Erz zu laden. In dieser Weise röstet man in von dem Vf. erbauten Oefen güldische Kiese auf dem k. ungarischen Hüttenwerke zu Zalathna (Siebenbürgen).

3. *Sauerstoffverlust in den Röstgasen.* Vf. hatte mit Scheurer-Kestner im vorigen Jahre (1875. 795; 1876. 232) eine Auseinandersetzung über die Bildung von Schwefelsäure bei der Kiesröstung und das daraus hervorgehende Fehlen eines gewissen Betrages von Sauerstoff in den Röstgasen. Es war ihm schon damals nicht unbekannt, dass durch Bildung von Sulphaten in der Röstmasse nur eine geringe Menge von Sauerstoff, auf die procentale Zusammensetzung des Gasgemenges bezogen, abhanden kommen könne; er glaubte jedoch diesen Umstand bemerken zu sollen, weil Sch.-K. ihn nicht erwähnte und hervorhob, dass directe Versuche zur Bestimmung der schwefligen Säure und der Schwefelsäure in den Röstgasen keine hinreichend guten Resultate zur Erklärung des Sauerstoff-Fehlbetrages gegeben hätten. Er hat nun ebenfalls derartige gasanalytische Versuche angestellt und fand bei Feinkiesverbrennung in Etagenöfen Folgendes:

a.	6,20	Volproc.	SO_2 und	11,80	Volproc.	Sauerstoff
b.	6,35	„	„ „	10,65		„
c.	6,55	„	— „	11,94		„

Demnach hätte man nach der Analyse die Zusammensetzung der Gase:

	a.	b.	c.	
Sauerstoff	11,80	10,65	11,94	Volproc.
Schweflige Säure	6,20	6,35	6,55	„
Stickstoff	82,00	83,00	81,51	„

Die hier berechneten Stickstoffvolume entsprechen aber, der atmosphärischen Luft entnommen

	a.	b.	c.
Vol. Sauerstoff	21,73	22,00	21,60.

Bei der Röstung ist an Sauerstoff gebraucht worden (und zwar Verbrennung zu Eisenoxyd vorausgesetzt) zur Bildung von

	a.	b.	c.	
Schwefliger Säure	6,20	6,35	6,55	Volproc.
Eisenoxyd	2,32	2,38	2,46	„
Direct gefund. ist	11,80	10,65	11,94	„
im Ganzen	20,32	19,38	20,95	„
Berechnet waren:	21,73	22,00	21,60	„
Daher Fehlbetrag:	1,41	2,62	0,65	„ Sauerstoff.

4. *Platingefässe.* Die vom Vf. (1876. 713) ausgesprochene Vermuthung, dass man bei den neueren Platinapparaten mit der Reduction der Säureschicht bisweilen zu weit gehe, hat sich in einigen Fällen dadurch bestätigt, dass die Böden der Gefässe, trocken geheizt, brüchig und rissig wurden (verbrannten). Es kann bei niedriger Säureschicht zu leicht vorkommen, dass das Gefäss zu wenig oder keine Flüssigkeit enthält. (Pol. J. **225**. 278.)

Fabrication von Pergamentpapier. Die hierzu dienende Schwefelsäure muss eine Concentration von 59—60° B. haben, um in richtiger Weise zu wirken. Ein geringerer Grad bringt keine Umwandlung hervor, ein höherer wirkt zu rasch, das Pergament wird zu spröde. Man erhält den richtigen Concentrationsgrad, wenn man 1 Raumtheil Wasser und 2 Raumtheile 66° englische Schwefelsäure mischt. Es ist zweckmässig, nach erfolgter Mischung (man giesse Schwefelsäure nach und nach in das Wasser, nicht umgekehrt) und nach Abkühlung der Flüssigkeit auf wenigstens +1° die Gradhältigkeit mit dem Aräometer zu bestimmen. Das Papier anlangend, hat man gefunden, dass sich Baumwollfasern und Leinenfasern nicht gleich schnell umwandeln. In einem Papier, das aus Leinen- und Baumwollfasern besteht, bemerkt man deutlich die unzersetzten Leinenfasern, während die Baumwollfasern durchscheinend aussehen und zu einer zusammenhängenden gleichmässigen Masse verschmelzen. Reines Baumwollenpapier wird daher hautähnlicher, aber nach dem Trocknen auch spröder und brüchiger. Durch die Mischung des Papierstoffes hat es der Fabrikant in seiner Gewalt, dem künstlichen Pergamente mehr die einen oder anderen Eigenschaften zu geben, mehr Härte oder mehr Geschmeidigkeit hervortreten zu lassen. Die Beimischung von Mineralstoffen ist als störend zu vermeiden. Papiere aus ungebleichtem Stoffe pergamentiren sich schlecht, weil die Pflanzenfaser durch incrustirende Stoffe vor der Einwirkung der Schwefelsäure geschützt ist. Aus demselben Grunde wandelt sich auch Holzstoff nur sehr unvollkommen um; besser verhält sich das Cellulosepapier, weil die Cellulose durch Behandlung mit Chemikalien viel vollständiger von den incrustirenden umhüllenden Substanzen befreit ist, als der mechanisch hergestellte Holzstoff. Die Stärke des Papieres anlangend, sei erwähnt, dass es, wenn man eine vollständige Pergamentirung beabsichtigt, nur so stark sein darf, dass, wenn man das Papier auf der Säure schwimmen lässt, dieselbe noch durchschlägt. Wäre das nicht mehr der Fall, bliebe das Papier auf der oberen Seite trocken und weiss, so ist es zu dick; das Papier würde nach dem Eintauchen nicht ganz durchdrungen, es würde aus zwei pergamentirten Seiten bestehen, die durch eine Schicht unzersetzter Papierfasern getrennt erscheinen; wir werden später sehen, dass von dieser Erscheinung ein sehr zweckmässiger Gebrauch gemacht wird. Weiter sei bemerkt, dass Papier, welches stark satinirt ist, sich ebenso wie zu starkes Papier verhält.

Ueber den Pergamentirungsprocess selbst hat man folgende Erfahrungen gemacht: Man zieht das Papier vollkommen glatt durch die Säure so langsam, dass es 5, 10 bis 15 Secunden in der Säure bleibt; aus der Säure heraus, lässt man das Papier durch ein Gefäss mit frischem Wasser passiren, wo es die Hauptmenge der Säure abgiebt; in einem zweiten Bade wird es noch vollständiger von Säure befreit, indem man alkalische Lösungen (Aetzammoniak, kohlensaures Natron etc., in Wasser gelöst) anwendet. In einem dritten Bade wird es nun vollständig von den Neutralisationsmitteln durch Wasser befreit und schliesslich getrocknet. Bei dem ganzen Processe hat man Folgendes zu beachten: 1. Dass die Säure die gleiche Concentration behalte; durch das Stehen an der Luft mit grosser Oberfläche in einem Raume, wo vom Waschwasser viel Wasserdampf in der Luft ist, wird die Säure bald so viel Wasser aufgenommen haben, dass sie nicht mehr pergamentirt. Auch aus dem Papiere kommt Wasser in die Säure. 2. Man sorge dafür, dass die Temperatur der

Säure 14° C. nicht übersteige. Sie pergamentirt zwar auch mit 16 bis 20°, aber zu rasch, und man hat nicht Zeit genug zum Durchziehen des Papieres. Die Temperaturerhöhung erklärt sich aus der Wasseraufnahme oder auch aus der Temperatur des Locales, in dem gearbeitet wird; die Sonne, die durch das Fenster scheint, kann die Veranlassung sein, dass Alles misslingt. Die gestörte Concentration kann hergestellt werden durch Nachschütten von Säure, bis das Aräometer 59° nachweist. Die Temperatur kann durch Kühlwasser erniedrigt werden. (Bresl. Gewerbebl. 1877. 102; Pol. Notizbl. **32.** 242.)

Petroleumstatistik der Vereinigten Staaten, von Chandler. Nach des Vf's. Ermittelungen wurden in Pennsylvanien an Petroleum gewonnen etc., wie nachstehende Tafel erkennen lässt:

Jahr	Fässerzahl	Jährlicher Durchschnittspreis an den Quellen	Gesammtpreis an den Quellen	Ausfuhr roh oder sein Aequivalent Fässer	Ausfuhrpreis an den Quellen
		Doll.	Doll.		Doll.
1859	3,200	13,00	41,664		
1860	650,000	6,72	4,368,000		
1861	2,113,600	2,73	5,770,128	27,812	75,926
1862	3,056.606	1,68	1,135,098	272,192	457,282
1863	2,611,359	3,99	10,419,322	706,268	2,818,009
1864	2,116,182	9,66	20,442,318	796,824	7,697,319
1865	3,497,712	6,57	22,979,967	745,138	4,895,556
1866	3,597,527	3,73	13,418,775	1,685,761	6,287,888
1867	3,347,306	3,18	10,644,443	1,676,300	5,330,634
1868	3,775,741	4,15	15,420,325	2,429,498	10,082,416
1869	4,215,010	5,85	24,657,750	2,568,713	15,026,971
1870	5,659,000	3,80	21,504,200	3,530,068	13,414,258
1871	5,795,000	4,35	25,208,250	3,890,326	16,922,918
1872	6,539,103	3,75	24,521.636	4,276,660	16,037,475
1873	9,879,455	1,84	18,178,197	4,981,441	9,165,851
1874	10,910,303	1,17	12,765,054	4.903,970	5,737,644
1875	8,619,639	1,21	10,429,763	5,200,000	6,292,000
Total	76,326,738		245,904,880	37,690,971	120,242,147

und zwar ist die Ausfuhr für

	1874	1875
Rohes Oel, Fässer à 42 Gallonen	299,008	386,664
Raffinirtes Oel	3,463,128	3,549,532
Schmieröl	—	2,584
Naphtha	199,660	283,676
Rückstand	—	47,316
Raffinirtes Oel, Behälter von à 10 Gallonen	2,738,595	2,621,507
Naphtha	1,550	19,100

Das aus dieser Gegend kommende Oel ist fast alles raffinirt, so dass 2 Doll. fürs Raffiniren und 2 Doll. 50 Cts. für Transport bis zum Schiffe per Fass dazu gerechnet werden, um den Exportpreis für's Fass zu haben. (The Amer. Chemist. 1876; Arch. Pharm. [3] **11.** 86.)

Verfahren, Gypsabgüsse gegen periodische Abwaschungen widerstandsfähig zu machen. Eine über diesen Gegenstand gestellte Preisaufgabe ist mehrseitig gelöst. W. Reissig in München verwandelt den Gyps oberflächlich durch Barytwasser in schwefelsauren Baryt oder durch kieselsaures Kali in kieselsauren Kalk. G. Leuchs in München wendet Barytkalkwasser an und F. Filsinger in Dresden bestreicht die Abgüsse mit Barytwasser und nach dem Trocknen mit kalt gesättigter Borsäurelösung. (Verh. d. V. z. Bef. d. Gewerbefl. 1877. 375; Ind.-Bl. **14.** 285.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 42. **Chemisches Central-Blatt.** 17. October 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Ph. de Clermont und **H. Guiot,** Ueber einige allgemeine *Eigenschaften der Metallsulphide.* In ihrer Untersuchung über die Dissociation der Ammoniaksalze bei Gegenwart von Metallsulphiden (S. 593) sind die Vff. noch auf einige andere neue Reactionen gestossen. Wird ein Ammoniaksalz in einem Destillirapparate mit Wasser und einem Schwefelmetalle auf 100° erhitzt, so entwickelt sich, wie gezeigt, Schwefelammonium. Wenn alles Ammoniaksalz zersetzt ist und kein Ammoniak mehr entweicht, so entwickelt sich doch noch Schwefelwasserstoff in Folge einer Zersetzung des Schwefelmetalles durch Wasser. Dieser Vorgang wurde beim rothen Schwefelmangan, dem Schwefeleisen, dem Dreifach- u. Fünffach-Schwefelantimon und dem Schwefelsilber beobachtet. Schwefelblei dagegen gab beim Erhitzen mit Wasser keinen Schwefelwasserstoff. Nach Wagner (1870. 229) zersetzt die Kohlensäure das feuchte Schwefelmangan bei gewöhnlicher Temperatur; die Vff. bestätigen dies und fügen hinzu, dass die Zersetzung in siedendem Wasser sehr rasch von statten geht. Ferner fanden sie, dass Wasserstoff das in Wasser suspendirte rothe Schwefelmangan bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt; das grüne wasserhaltige Sulphid wird auch durch Kohlensäure zersetzt, aber nicht so rasch als das rothe. Auch Schwefeleisen leidet durch Kohlensäure eine langsame Zersetzung. In allen diesen Fällen bildet sich ein metallisches Carbonat und Schwefelwasserstoff. Die Sulphide des Silbers, Bleis und Antimons widerstehen der Einwirkung der Kohlensäure. (C. r. **85.** 404.)

G. Pellagri, *Einwirkung des Lichtes und der Kohlensäure auf eine wässerige Lösung von Jodkalium und auf das ozonoskopische Papier.* Bei Prüfung früherer Angaben von Battandier hat Vf. gefunden, dass ein Kohlensäurestrom aus Jodkalium Jodwasserstoff entbindet und aus einer Mischung von Jodkalium und Kaliumjodat auch im Dunkeln Jod frei macht. Das directe Sonnenlicht könne aber aus Jodkaliumlösung Jod entbinden, ohne dass dabei etwa Kohlensäure oder Ozon mitwirke. Dies könne auch bei der Färbung des Ozonoskoppapieres von Einfluss sein. (Gazz. Chim. **7.** 297; Ber. Chem. Ges. **10.** 1383.)

L. F. Nilson, Ueber ein *Oxysulpharsenit von Barium:* $5BaS.2As_2S_3 + 6H_2O$. (J. pr. Chem. [N. F.] **16.** 93.)

A. Etard, Untersuchungen über die *Chromate.* Die Reaction von 1 Mol. neutralem chroms. Kali in wässeriger Lösung auf 1 Mol. Ammoniumsulphat oder -Chlorid bringt bei 100° eine reichliche Ammoniakentwickelung hervor, während die Flüssigkeit mehr u. mehr sauer wird. Zuletzt ist das Ammoniak vollständig vertrieben und in der Lösung findet sich Kaliumdichromat und ein Sulphat, resp. Chlorid des Metalles. Da das Ammoniak bei der Reaction nur allmälig entweicht, so hat Vf. gemeint, dass die Reaction wohl nicht nach der einfachen Gleichung, durch die sie sich darstellen lässt:

$$2CrO_4K_2 + 2NH_4Cl = 2KCl + 2NH_3 + H_2O + Cr_2O_7K_2$$

verläuft. Um den Mechanismus derselben aufzufinden, wurde die Lösung in verschiedenen Phasen der Umwandlung untersucht. Die Mischung von Kaliumchromat und Ammoniumsulphat ist indess zu einem solchen Studium wenig geeignet wegen des Isomorphismus der

seines Gewichtes auf und scheidet den Körper beim Erkalten fast gänzlich wieder ab. Durch kaustisches Kali wird er unter Regeneration von Naphtylamin zersetzt. — *Acetylparakresylsulphoharnstoff* wird wie der vorige erhalten, indem man statt Naphtylamin krystallisirtes Toluidin anwendet. Seine Formel ist $CS<^{NH.C_3H_3O}_{NH.(C_6H_4.CH_3)}$. Er krystallisirt ebenfalls in feinen biegsamen Nadeln, schmilzt bei 175—176°, ist ziemlich löslich in Aether, sehr löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. Bei raschem Erhitzen entwickelt er einen an Anis erinnernden Geruch. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28.** 103.)

G. Mazzara, Ueber *Nitroparoxybenzaldehyd.* Diese Verbindung stellte Vf. dar, indem er den nach der Methode von Reimer und Tiemann bereiteten krystallisirten Aldehyd mit $1^1/_2$ Thln. Salpetersäure von 1,20, mit der 5fachen Wassermenge verdünnt, erwärmte. Das stark gefärbte Rohproduct wird unter Anwendung von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann lange, gelbliche Nadeln, welche bei etwa 140° schmelzen, sich in Alkohol und in heissem Wasser, aber nur wenig in Aether, Chloroform und Benzin lösen. Mit den Wasserdämpfen ist die Nitroverbindung nur schwer flüchtig. Mit Eisenchlorid giebt ihre wässerige Lösung eine röthliche Färbung. Sie hat die Eigenschaften einer Säure und zerlegt die Carbonate mit Leichtigkeit. Ausser der Nitroverbindung selbst wurden noch analysirt: das Kaliumsalz $C_6H_3.CHO\,NO_2.OK + H_2O$ und das Silbersalz $C_6H_3.CHO.NO_2.OAg$. Ersteres krystallisirt aus Wasser in goldgelben Tafeln, welche das Krystallwasser bereits bei 70° abgeben. Das Silbersalz wurde durch Silbernitrat aus der Lösung der Kaliumverbindung als gelber Niederschlag erhalten. Kupfersulphat bewirkt in der Lösung des Kaliumsalzes einen grünlichen Niederschlag. Wird derselbe mit der Flüssigkeit gekocht und diese dann filtrirt, so krystallisirt aus dem erkalteten Filtrat unverbundener Nitroparoxybenzaldehyd. (Gazz. Chim. **7.** 285; Ber. Chem. Ges. **10.** 1383.)

E. Ihlée, Zur Kenntniss der *Pyromeconsäure.* Vf. hat die Pyromeconsäure durch zweimalige Destillation von Meconsäure dargestellt und sorgfältig gereinigt. Hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften ist den früheren Angaben wenig hinzuzufügen. Aus heissem Wasser, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie in zolllangen, vierseitigen Prismen, die farblos und stark glänzend sind und sich an der Luft keineswegs so leicht färben, wie man nach der Beschreibung von Stenhouse annehmen muss. In Aether ist sie nicht sehr leicht löslich, aber sie wird doch der wässerigen Lösung durch wiederholtes Schütteln mit Aether fast vollständig entzogen. Sowohl die aus Wasser krystallisirte, wie die zwischen Uhrgläsern sublimirte Säure schmolz constant bei 121,5° (nach Robiquet bei 120 bis 125°), sie sublimirt schon bei 100°, siedet ohne Zersetzung bei 227 bis 228° und ist auch mit den Wasserdämpfen flüchtig. Die Pyromeconsäure ist eine gut charakterisirte Säure. Ihre Lösung reagirt stark sauer, in Alkalien löst sie sich weit leichter als in Wasser und aus dieser Lösung wird durch Schütteln mit Aether keine Spur der Säure ausgezogen, in kohlensaurem Natrium löst sie sich unter Kohlensäureentwickelung, und selbst unlösliche kohlensaure Salze, wie kohlensaures Barium, Kalkspathpulver lösen sich in der warmen wässerigen Lösung der Säure unter Kohlensäureentwickelung auf. Die Angaben von Stenhouse und Brown, dass diese Säure sich aus überschüssigem Kali im freien Zustande abscheide, müssen danach auf einem Irrthume beruhen. Das zeigte auch der directe Versuch. Das Kalium-, Kupfer- und Zinksalz wurden dargestellt und analysirt. (Ann. Chem. **188.** 31.)

E. Schmidt, Ueber einige *Bestandtheile der Cubeben.* Dem aus den Cubeben abgeschiedenen Stereopten, welches Vf. früher (1871. 494) beschrieben hat, kommt nach der von ihm ausgeführten Analyse die Formel $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{24} + H_2O$ zu. Da neuerlich Jobst und Hesse statt dieser Formel die andere $C_{15}H_{24}O$ aufgestellt haben, so sah sich Vf. veranlasst, nochmals eine Analyse des Stereoptens vorzunehmen. Diese hat die frühere Formel durchaus bestätigt, was auch inzwischen durch Schaer u. Wyss geschehen ist. Als Argument für die Hydratnatur des Cubebenstereoptens ist bereits von Schaer und Wyss angeführt worden dass bei der Destillation von ganz entwässertem Cubebenöl stets eine Bildung von Wasser auftritt, welche wohl nur auf eine theilweise Spaltung des darin gelösten Hydrates zurückzuführen ist. Dass aus diesem Körper in der That Wasser abzuspalten ist, ergiebt sich, wenn man denselben im zugeschmolzenen Rohre auf eine Temperatur von 200 bis 250° erhitzt, ja sogar schon bei der einfachen Destillation dieses Camphers tritt eine theilweise Spaltung ein, indem in beiden Fällen Wassertropfen zu beobachten sind, die weiter sich durch eine starke Trübung bemerkbar macht, wenn man die betreffende Masse in trockenem Schwefelkohlenstoffe oder Petroleumäther löst. Weiter hat Vf. die Beobachtung gemacht, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur dieses Stereopten in Cubebenöl und Wasser zerlegt wird. Bewahrt man nämlich dasselbe längere Zeit über Schwefelsäure auf, so fängt es allmälig an zu schmelzen und verwandelt sich schliesslich in eine vollständig durchsichtige, ölige Flüssigkeit, welche entsprechend dem hochsiedenden Cubebenöl zwischen 250 und 260° siedete. Auch unter der Luftpumpe sind zu dieser Spaltung 2—3 Wochen erforderlich. Vf. hat dieses Oel analysirt und gefunden, dass es mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff und Sauerstoff enthält, als das Cubebenstereopten, aus dem es entstanden ist. Wenn auch die erhaltenen Zahlen mit der Formel des Kohlenwasserstoffes,

$C_{15}H_{24}$, bei Weitem noch nicht übereinstimmen, so ist doch die Vermehrung des Kohlenstoffgehaltes um nahezu 3 p. c. schon ein entschiedener weiterer Beweis für die Hydratnatur des Cubebenstereoptens, da wohl nur bei einem solchen unter jenen Versuchsbedingungen durch Wasserabgabe eine solche bewirkt werden kann. Ein Oxydationsproduct von der Formel $C_{15}H_{24}O$ würde seine Zusammensetzung in jener Weise nicht haben ändern können. — Dem Cubebenöle kommt, wie der Vf. früher aus dessen Verbindung mit Salzsäure ableitete, als einfachster Ausdruck die Formel $C_{15}H_{24}$ zu. Bezüglich des Schmelzpunktes jener salzsauren Verbindung, deren Zusammensetzung er als $C_{15}H_{24}(HCl)_2$ ermittelte und die durch die Untersuchungen von Oglialoro (1875. 776) bestätigt worden ist, ist zu erwähnen, dass derselbe bei 118° und nicht bei 120—125° liegt. Die Untersuchungen von Oglialoro scheinen mit einem ätherischen Oele sehr alter Cubeben ausgeführt zu sein, indem dasselbe, abgesehen von ganz kleinen Mengen eines bei 158—163° siedenden Kohlenwasserstoffes über 260° destillirte, wogegen in ganz frischen Cubeben, wie früher gezeigt wurde, ein specifisch leichterer, gegen 210° siedender Antheil, und ein specifisch schwererer, gegen 250° siedender vorhanden ist und erst in dem Maasse, wie die Cubeben älter werden, verschwindet jenes erstere Oel, indem es sich in ein specifisch schwereres und entsprechend höher siedendes verwandelt, welches dann nach den Untersuchungen von Schaer und Wyss sich, wie sich Vf. selbst in letzterer Zeit zu überzeugen Gelegenheit hatte, kaum noch durch Fractionirung in jene beiden Bestandtheile zerlegen lässt, indem der Siedepunkt ganz allmälig von 160—260° steigt. Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen hat Vf. auch das Cubebin, welches er früher als ein krystallisirbares Harz charakterisirte und die Formel $C_{38}H_{34}O_{10}$ zuertheilte, nochmals analysirt und jetzt für ein reineres Product Zahlen gefunden, welche der Formel $C_{30}H_{30}O_9$ (Heldt) anpassen. Hiernach erscheint das Cubebin nach der Gleichung

$$2\,C_{15}H_{24} + 18\,O = 9\,H_2O + C_{30}H_{30}O_9$$

als ein einfaches Oxydationsproduct des Cubebenöls. (Arch. Pharm. [3] **11**. 34.)

7. Analytische Chemie.

H. Pellet, Ueber den *Einfluss verschiedener Salze bei der Bestimmung des Chlors durch Silbernitrat und Kaliumchromat.* Mitunter hat man Chlor in Flüssigkeiten zu bestimmen, welche arsensaure, arsenigsaure, phosphorsaure Salze und Fluorverbindungen enthalten. Vf. hat Untersuchungen ausgeführt, um festzustellen, ob es nicht nöthig ist, die entsprechenden Säuren zuvor zu eliminiren. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen dargestellt, welche 2 p. c. von jedem der genannten Salze enthielten. Zu 10 C.-C. einer solchen Lösung fügte man 20 C.-C. Wasser und darauf einige Tropfen chromsaures Kali. Es ergab sich, dass man bis zur Rothfärbung des Silberniederschlages ungefähr 0,1 C.-C. der titrirten Silberlösung verbrauchte. Hieraus ergiebt sich, dass sich das Silberchromat vor dem Silberfluorid, -Phosphat, etc. bildet, und das jene Salze sonach nicht störend auf das Titriren des Chlors einwirken. Zur genaueren Feststellung wurden nun noch directe vergleichende Versuche ausgeführt, bei denen für Lösungen von Chlorkalium, die mit 20 C.-C. der genannten Salzlösung versetzt waren, derselbe Titer gefunden wurde, wie für reine Lösungen. Bei Bestimmung des Chlors in phosphorsäurehaltigen Aschen hat man daher nicht nöthig die Phosphorsäure vorher zu beseitigen. — Die Jodide und Bromide verhalten sich in derselben Weise wie die Chloride. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 68.)

A. Funaro, *Trennung und Bestimmung von Eisen und Mangan.* Vf. hat fünf verschiedene Methoden verglichen und gefunden, dass die Tennung mittels Ammoniumbenzoat oder -succinat am raschesten und sichersten zum Ziele führt. Er empfiehlt die zur Fällung anzuwendenden Lösungen der Ammoniaksalze mit den betreffenden Säuren zu sättigen. Es werde hierdurch um so erfolgreicher vermieden, dass etwa der Eisenniederschlag Mangan mit sich niederreisse. (Gazz. Chim. **7**. 286; Ber. Chem. Ges. **10**. 1383.)

A. Ditte, Ueber einige *Eigenschaften des Schwefelcadmiums in analytischer Beziehung.* Nach einer vor Kurzem von Riban (S. 631) veröffentlichten Untersuchung löst sich das Schwefelplatin in Schwefelkalium nur unter gewissen näher angegebenen Bedingungen. Man muss deshalb beim Gange der Analyse das Schwefelplatin neben dem Schwefelquecksilber suchen. Das Schwefelcadmium zeigt ein ähnliches Verhalten. Gewöhnlich rechnet man das Cadmium zu denjenigen Metallen, deren Sulphide in Schwefelalkalien unlöslich sind. Dies ist jedoch nicht durchaus richtig. Wenn man einige Tropfen dieses Reagens in eine verdünnte Cadmiumlösung bringt, so erhält man zuerst den gelben charakteristischen Niederschlag von Schwefelcadmium, doch löst sich dieser alsbald im überschüssigen Fällungsmittel. Ein Gleiches findet Statt, wenn man das Cadmium zuerst durch Schwefelwasserstoff als Sulphid niederschlägt und den Niederschlag dann mit Schwefelammonium behandelt: Der Niederschlag löst sich vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit. Diese rührt nicht von etwa vorhandenem freien Ammoniak her; denn obwohl einige Cadmiumsalze in Ammoniak sehr leicht löslich sind, so verhält sich letzteres gegen Schwefelcadmium vollständig indifferent. Die Löslichkeit des Schwefelcadmiums nimmt mit der Temperatur des Schwefel-

ammoniums zu; bei 60° ist sie ungefähr doppelt so gross als bei gewöhnlicher Temperatur. Selbst wenn man das Schwefelcadmium nach seiner Fällung durch Schwefelwasserstoff gekocht hat, löst es sich noch in Schwefelammonium. Die bei 60° bereitete Lösung scheidet beim Abkühlen in einem geschlossenen Gefässe einen Theil des Sulphides wieder ab; geht die Abkühlung sehr langsam von Statten, so bilden sich kleine durchscheinende Krystalle, welche ihre Löslichkeit in Schwefelalkalien nicht verloren haben. Lässt man neben Aetzkalk eine gesättigte Lösung von Schwefelcadmium in Schwefelammonium langsam verdampfen, so setzt sich an den Wänden der Glasglocke weisses pulverförmiges Schwefelammonium ab, und im Gefässe bleiben Krystalle von Schwefel und Schwefelcadmium. Der Schwefel bildet kleine Oktaëder und Tafeln, welche meist weiss sind und an der Luft langsam, durch Reiben rasch gelb werden; sie sind löslich in Schwefelkohlenstoff. Das Schwefelcadmium bildet Aggregate von sehr kleinen Krystallen. Die gesättigte Lösung des Schwefelcadmiums enthält nur ungefähr 2 Grm. im Liter. Obwohl diese Löslichkeit gering ist, so ist sie doch hinreichend, um in Fällen, wo wenig Cadmium neben anderen Metallen in einer Lösung vorhanden ist, dasselbe bei der Behandlung des gemischten Sulphidniederschlages mit Schwefelammonium ganz aufzulösen, so dass sich in dem ausgewaschenen Niederschlage nichts mehr davon findet. Da Schwefelkalium u. Schwefelnatrium bei 50—60° nicht lösend auf Schwefelcadmium einwirken, so erscheint es bei der Analyse vortheilhaft, zur Extraction der gemischten Schwefelmetalle nicht Schwefelammonium, sondern eines der genannten alkalischen Sulphide anzuwenden. Hat man dagegen Schwefelammonium genommen, so ist es unerlässlich, das Cadmium nicht nur im Rückstande, sondern auch im Filtrate zu suchen. (C. r. **85.** 402.)

G. Pellagri, Ueber *Entdeckung sehr geringer Mengen Morphin.* Die nöthigen Falls bei gelinder Wärme getrocknete Substanz wird in conc. Salzsäure gelöst und nach Zusatz einer geringen Menge von reiner conc. Schwefelsäure auf dem Oelbade bei 100—120° abgedampft. Es entsteht dann eine Purpurfärbung, welche selbst bei Gegenwart von sich verkohlenden Substanzen leicht zu erkennen ist. Nach dem Verdampfen der Salzsäure fügt man eine neue Menge derselben zu, neutralisirt mit Natriumdicarbonat, worauf eine an der Luft sich nicht verändernde violette Färbung hervortritt, welche an Aether nichts abgiebt. Auf Zusatz von wenigen Tropfen einer conc. Lösung von Jod in Jodwasserstoff geht das Violet in Grün über und die grüne Substanz ist dann in Aether mit Purpurfarbe löslich. Die Reaction beruht auf Bildung von Apomorphin, welches in der That dieselben Erscheinungen zeigt. Auch Codeïn giebt dieselbe Reaction, kann aber durch Aether vom Morphin getrennt werden. Brucin, in gleicher Weise behandelt, giebt beim Neutralisiren mit Natriumdicarbonat eine blaue Färbung, welche auf Zusatz von Jod in eine rothe übergeht. Letztere Reaction ist übrigens nicht sehr empfindlich. (Gazz. Chim. **7.** 297; Ber. Chem. Ges. **10.** 1384.)

H. Ritthausen, Nachtrag zur Mittheilung: *Neue Methode zur Analyse der Milch etc.* Vf. giebt einige Berichtigungen, auf die wir verweisen. (J. pr. Chem. [N. F.] **16.** 237.)

G. Papasogli und **A. Poli,** Ueber den *Nachweis von Aepfelsäure.* Die Vff. empfehlen das Verhalten der Aepfelsäure zu Chromsäuremischung zur vorläufigen Erkennung dieser Säure, resp. zur Unterscheidung von Bernsteinsäure und Citronensäure. Versetzt man eine auch sehr verdünnte wässerige Lösung von Aepfelsäure mit etwas Schwefelsäure u. Kaliumdichromat, so erfolgt beim Erhitzen Reduction der Chromsäure, indem sich zugleich ein eigenthümlicher Geruch nach überreifen Früchten entwickelt. Citronensäure reducirt unter diesen Verhältnissen die Chromsäure, ohne dass jener Geruch auftritt, während bei Bernsteinsäure weder das eine noch das andere erfolgt. (Gazz. Chim. **7.** 294; Ber. Chem. Ges. **10.** 1383.)

R. Böttger, *Zur Nachweisung von Zucker im Glycerin.* Hierzu bedient sich Vf. der bekannten Eigenschaft der Molybdänsäure mit Säuren und Alkohol, Zucker etc. eine schön blaue Färbung zu liefern. Mischt man 5 Tropfen des auf Zucker zu prüfenden Glycerins mit 100 Tropfen destillirten Wassers, fügt dazu einen Tropfen Salpeters. von 1,30 spec. Gw. und 3—4 Cgrm. molybdäns. Ammon und erhitzt das Ganze zum Kochen, so färbt sich bei Gegenwart von Zucker die Flüssigkeit intensiv blau. Reines Glycerin bleibt ungefärbt. (Jahresb. d. physik. V. z. Frankf. a. M. 1875/76. 22; Ztschr. anal. Chem. **16.** 508.)

Ueber Lactosurie,

von

Dr. Franz Hofmeister,

Assistenten der Lehrkanzel für med. Chemie in Prag.

Seitdem die jetzt allgemein gebräuchlichen Reactionen zum Nachweise des Zuckers im Harn in der ärztlichen Praxis Eingang gefunden haben, ist neben anderen Formen von Glykosurie, besonders häufig das Auftreten von Zucker im Harne der Wöchnerinnen angegeben worden. Heller (Sitzungsber. der Gesellschaft der Aerzte in Wien 1849, 26. Oct.), Lehmann (Lehrb. d. phys. Chem. I., 270), Blot (Compt. rend. **43.** 676—678), Kirsten (Monatsschr. f. Geburtsk. **9.** 437), Brücke (Wien. med. Wochenschrift 1858. 321 ff.), Iwanoff (Diss. Dorpat. 1861), Lecocq (Gaz. hebdom. 1863. 36), Chailley (Diss. Paris, 1869. Bei Sinéty), Louvet (Diss. Par. 1873. Bei Sinéty), Sinéty (Gazz. méd. 1873. 573. 599) und zuletzt Hempel (Arch. für Gynäkol. **8.** 312) haben einschlägige, mehr oder weniger vertrauenerweckende Beobachtungen mitgetheilt. Mit Sicherheit geht aus ihnen nur so viel hervor, dass der Wöchnerinnenharn manchmal ein über die Norm gesteigertes Reductionsvermögen besitzt; was dagegen über die Natur der hierbei wirksamen reducirenden Substanz bekannt geworden ist, erhebt sich nur wenig über den Werth von Vermuthungen. Die Mehrzahl der genannten Beobachter begnügte sich bei dem Nachweise des vermeintlichen Zuckers mit der Moore'schen, Trommer'schen u. (seit Brücke) Böttger'schen Probe; nur wenige versuchten es, die Eigenschaften des vermeintlichen Zuckers näher kennen zu lernen.

Blot bediente sich, der Erste bei Untersuchung der reducirenden Harne, des Polarimeters und der Gährungsprobe. Er giebt an, dabei positive Resultate erhalten zu haben und hält die zuckerartige Natur des fraglichen Körpers für ausgemacht. Leider ist Näheres über seine Untersuchungen nicht bekannt geworden. Seine Angaben stiessen mehrfach auf Widerspruch.

Leconte (Compt. rend. **44.** 1331—1332) versuchte es, den fraglichen Zucker zu isoliren, erhielt jedoch nur negative Resultate. Fällte er stark reducirenden, vorher mit Bleizucker ausgefällten Wöchnerinnenharn mit Bleiessig und Ammoniak, so konnte er nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff weder im Niederschlage noch im Filtrate Reduction erhalten. In der Befürchtung, den etwa vorhandenen Zucker vielleicht durch den Ammoniakzusatz zersetzt zu haben, dampfte er eine andere Portion stark reducirenden Harnes auf ein Fünftel ein und fällte mit 38gradigem Alkohol. Die reducirende Substanz ging zum grössten Theile in den Niederschlag über und erwies sich bei näherer Untersuchung als Harnsäure. Da auch die angestellten Gährungsproben ein negatives Resultat gaben, nahm Leconte keinen Anstand, das gesteigerte Reductionsvermögen des Wöchnerinnenharns auf vermehrte Ausscheidung von Harnsäure zu beziehen.

Auch Heynsius (bei Brücke, Wien. med. Wochenschr. 1858. Nr. 19) bezweifelte die zuckerartige Natur der fraglichen reducirenden Substanz. Er vermisste bei ihr die Wirkung auf das polarisirte Licht und fand sie löslich in absolutem Alkohol, was er mit ihrer Auffassung als Traubenzucker für unvereinbar hält.

Wiederhold (Chem. C.-Bl. 1857. 28. Oct.) sprach wiederholt die Ansicht aus, die reducirende Substanz sei Schleim.

Nur Brücke nahm Blot's Beobachtungen in Schutz. Er bestritt die Stichhaltigkeit der von Leconte, Heynsius und Wiederhold gemachten Einwände und stellte fest, dass die betreffenden ein ungewöhnlich starkes Reductionsvermögen aufweisenden Harne auch die Wismuthprobe in deutlichster Weise geben, während Harnsäure bei dieser Probe sich negativ verhält. Uebrigens hält er die fragliche

reducirende Substanz für identisch mit dem nach seiner Annahme normal im Harn vorkommenden Zucker.

Sinéty gelangte einen Schritt weiter. Er konnte in 2 Fällen eine deutliche Rechtsdrehung an den betreffenden Harnen feststellen und erhielt auch bei der Gährungsprobe wiederholt positive Resultate.

Die übrigen einschlägigen Beobachtungen glaubt Vf. übergehen zu dürfen, weil sie, wenngleich für den klinischen Theil der Frage von Bedeutung, doch bezüglich der Natur des reducirenden Körpers keine neuen Anhaltspunkte darbieten.

Vf. gelangte wiederholt in den Besitz von stark reducirendem und rechts drehendem Wöchnerinnenharn. Obgleich die erhaltenen Quantitäten niemals bedeutend waren, namentlich, weil die Secretion des rechts drehenden Harnes nur kurze Zeit anhielt, versuchte Vf. es doch, den fraglichen optisch activen und reducirenden Körper zu isoliren. Der Weg, den er zu diesem Behufe einschlug, weicht in mehr als einer Beziehung von dem von früheren Untersuchern in ähnlichen Fällen eingehaltenen ab. Im Wesentlichen beruht er auf der von Leconte und Brücke in Anwendung gezogenen Fällbarkeit des Zuckers mittels essigsauren Bleis und Ammoniaks; bei der näheren Ausführung glaubte Vf. jedoch folgende Momente besonders im Auge behalten zu müssen: 1. Der Harn kam nur frisch zur Untersuchung; jedes Eindampfen desselben wurde vermieden, weil sowohl längeres Stehenlassen, als das Einengen auf dem Wasserbade Zersetzung herbeiführen kann. In einem Falle konnte nach dem Eindampfen auf ca. ein Fünftel u. Ausfällen mit Alkohol weder im Niederschlage noch im Filtrate mit dem Polarimeter die ursprünglich in bedeutender Menge nachweisbare rechts drehende Substanz wieder gefunden werden. 2. Bei Fällung des Harns mit Bleizucker und Ammoniak wurde nicht blos der erst erhaltene Niederschlag berücksichtigt, sondern das Fällen so lange fortgesetzt, als mit dem Polarimeter active Substanz im Filtrate nachweisbar war. In dem später näher beschriebenen Falle enthielt gerade der erst erhaltene Niederschlag keine nachweisbaren Mengen der zuckerartigen Substanz. 3. Um die zersetzende Wirkung der bei Zerlegung der Bleiniederschläge mit Schwefelwasserstoff frei werdenden Säuren hintanzuhalten, wurden dieselben durch Schütteln mit Silberoxyd, so weit dies thunlich, entfernt, der Rest neutralisirt. Nur genau neutrale Flüssigkeiten wurden einer höheren Temperatur ausgesetzt.

Vf. führt diese Momente ausdrücklich an, weil einerseits ihre Nichtbeachtung seitens früherer Untersucher die negativen Resultate derselben erklärt (vorausgesetzt, dass denselben überhaupt geeignetes Material zu Gebote stand), andererseits, weil er glaubt, dass sie auch bei Untersuchung anderer Flüssigkeiten auf Zucker Beachtung verdienen.

Mit Uebergehung missglückter Versuche beschreibt Vf. einen Versuch, der einerseits die Vortheile des befolgten Verfahrens am besten zeigt, und andererseits die Hauptmenge der schliesslich erhaltenen reinen Substanz lieferte.

Der Harn stammte von einer gesunden Wöchnerin mit ausgesprochener Milchstauung; er wurde in mehreren Portionen gewonnen, die im Polarimeter eine rasche Abnahme der Ausscheidung von rechts drehender Substanz erkennen liessen. So zeigte

die erste Portion	(250 C.-C. Nachmittagsharn)	im 200 Mmtr. langen Rohre eine Rechtsdrehung von 1°41′
die 2. Portion	(Abendharn)	1°33′
„ 3. „	(Nachtharn)	1°18′
„ 4. „	(Morgenharn)	22′

Es wurde daher nach der 4. Portion das Sammeln des Harns abgebrochen. Die 2.—4. Portion betrugen zusammen 360 C.-C. und zeigten nach genauer Mischung eine Rechtsdrehung von 56′ im 200 Mmtr. langen Rohre.

Die gesammte Harnmenge wurde zunächst mit neutralem essigsauren Blei ausgefällt, der Niederschlag mit der Pulsirpumpe abfiltrirt und ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser vereinigt und mit Ammoniak versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte.

Da das Filtrat im Polarimeter trotz der bedeutenden Verdünnung noch eine Rechtsdrehung von 50′ zeigte, wurde es nochmals mit Bleizucker und Ammoniak gefällt. Das jetzt erhaltene Filtrat zeigte immer noch eine Drehung von +15′, nach nochmaligem Fällen aber nur noch von +2′. Um auch diese Reste nicht verloren gehen zu lassen, wurde die Procedur nochmals wiederholt. Nach Zerlegung der ausgewaschenen und in Wasser suspendirten Niederschläge mit Schwefelwasserstoff in der Kälte zeigte die Untersuchung der Filtrate, dass der erst erhaltene Niederschlag wider Erwarten keine wahrnehmbare Quantität der reducirenden und optisch wirksamen Substanz enthalten hatte; die Hauptmasse derselben fand sich in der 2. und 3. Fraction, aber auch der letzt erhaltene Niederschlag enthielt noch ganz erhebliche Quantitäten.

Nach dem Auswaschen der Schwefelbleiniederschläge wurden die optisch wirksamen Filtrate und die ihnen entsprechenden Waschwasser vereinigt und mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt. Die vom ausgeschiedenen Chlorsilber, phosphorsauren Silber und überschüssigen Silberoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff von gelöstem Silber befreit und das Filtrat mit kohlensaurem Baryt eingedampft, um etwa vorhandene Essigsäure (aus mitgefälltem basisch essigsauren Blei) unschädlich zu machen. Die auf ein kleines Volum gebrachte, aber nicht syrupöse Flüssigkeit wurde nach nochmaligem Filtriren mit so viel 90 proc. Alkohol versetzt, dass ein flockiger, rasch sich absetzender Niederschlag entstand. Derselbe enthielt keine reducirende oder optisch wirksame Substanz und wurde daher durch Filtriren entfernt. Das Filtrat, über Schwefelsäure gestellt, schied beim Eindunsten am Rande krystallinische Massen aus, die nach dem Filtriren u. vorsichtigen Waschen mit verdünntem Alkohol sich als wenig gefärbt und aschearm herausstellten. Aus dem Filtrate wurden durch Einengen und Versetzen mit Alkohol noch weitere Krystallisationen erhalten. Die Gesammtmenge der bei diesem Versuche erhaltenen, wenig gefärbten und nur geringe Mengen Asche enthaltenden Substanz belief sich auf 3,42 Grm.

Die Reinigung der Substanz behufs ihrer Identificirung geschah theils durch Umkrystallisiren aus Wasser (ein Mal unter Zusatz von Thierkohle), theils durch Extrahiren der trockenen Substanz mit kochendem, 60 — 70 proc. Alkohol, welcher die den Krystallen anhängende schmierige Substanz ungelöst zurücklässt, und wurde so lange fortgesetzt, bis die Krystalle völlig farblos und aschefrei erhalten wurden.

Die nähere Untersuchung der reinen Substanz ergab ihre völlige Identität mit Milchzucker.

Sie krystallisirte in schief abgestutzten Prismen, war in Wasser ziemlich leicht löslich, in 90 proc. Alkohol gar nicht, in verdünntem (60—70 procentigem) nur in der Wärme. Die lufttrockene Substanz verlor ihr Krystallwasser erst bei 130°, färbte sich bei 160° gelb und schmolz unter Braunfärbung bei 202—203,5° (uncorr. = 205° corr.) Lieben (Gmelin, 4. Aufl. 7., 2. Abth. 661) giebt den Schmelzp. des über 175° erhitzten und dadurch in Lactocaramel und eine andere Substanz übergeführten Milchzuckers mit 203,5° an.

Die Krystallwasserbestimmung und die Analyse ergaben dem Milchzucker entsprechende Werthe: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Ueber das Drehungs- und das Reductionsvermögen der Substanz macht Vf. folgende Angaben: 0,2662 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz (entsprechend 0,2529 Grm. $C_{12}H_2O_{11}$) wurden in 25,3 C.-C. Wasser gelöst und diese 1 procentige Lösung mit einem vorzüglichen Wild'schen Polarimeter (von Hoffmann in Paris) im Natronlichte untersucht. Sie zeigte im 200 Mmtr. langen Rohre eine Rechtsdrehung

von 1°7′ (bei einer Maximaldifferenz der Einzelbeobachtungen von höchstens 2′), während sich für eine gleich concentrirte Milchzuckerlösung in 200 Mmtr. langer Schichte bei Zugrundelegung von $[\alpha]_D = 58{,}2^0$ eine Ablenkung von 1°9,8′ berechnet. Ferner wurden 3 C.-C. einer genau bereiteten Fehling'schen Flüssigkeit (1 C.-C. = 0,005 Grm. Traubenzucker oder 0,00667 Grm. Milchzucker) von 2,0 C.-C. der bereiteten einprocentigen Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul genau entfärbt, nicht aber von 1,9 oder 1,8 C.-C. Somit ergiebt die Titrirung entsprechend der Bereitung einen Gehalt von 0,02 Grm. Milchzucker in 2,0 C.-C. = 1 Grm. in 100 C.-C.

Schliesslich stellte Vf. noch fest, dass der gefundene Zucker durch Einwirkung kochender verdünnter Säure eine Steigerung seines Drehungs- und seines Reductionsvermögens erfährt.

Eine Lösung, die im 200 Mmtr. langen Rohre eine Rechtsdrehung von 37′ gezeigt hatte, ergab nach zweistündigem Kochen mit Salzsäure (von der nur so viel zugesetzt worden war, dass die Lösung 1 p. c. HCl enthielt) auf das ursprüngliche Volum gebracht eine Drehung von +43.5′. 1,8 C.-C. der mit Säure behandelten Lösung reducirten genau 2,0 C.-C. Fehling'scher Lösung, während gleichviel von der ursprünglichen Flüssigkeit, der Drehung nach zu schliessen, blos 1,43 C.-C. hätten reduciren dürfen. Vf. hat sich mit diesen zwei Versuchen begnügt, weil es ihm nicht darauf ankommen konnte, durch wiederholte Versuche das durch Säureeinwirkung erreichbare Maximum von Drehungs- und Reductionsvermögen feststellen zu wollen.

Die gewonnene Substanz zeigte somit in allen charakteristischen Eigenschaften — Krystallform, Schmelzpunkt, Krystallwassergehalt, Zusammensetzung, optischer Wirksamkeit, Reductionsvermögen, Spaltbarkeit durch Einwirkung verdünnter Säuren — völlige Uebereinstimmung mit Milchzucker.

Das Vorkommen von Milchzucker im Harne der Wöchnerinnen bietet mehrfaches Interesse dar. Einerseits ist damit zum ersten Male das Auftreten dieses Zuckers in einer anderen Flüssigkeit als Milch dargethan; andererseits gelangen dadurch die Versuche, die sogen. Glykosurie der Wöchnerinnen zu erklären, zu einem befriedigenden Abschlusse.

Der Zusammenhang von Glykosurie und Milchstauung, wie ihn die klinische Beobachtung lehrte, wurde schon von Heller u. Kirsten vermuthet, durch Sinéty's Beobachtungen und Versuche an Hunden wurde er ausser Zweifel gestellt. Aber erst jetzt lässt er sich im ganzen Umfange übersehen. Während der Milchstauung gelangen Milchbestandtheile, darunter auch Milchzucker, in's Blut. Einmal in's Blut aufgenommen, entgeht aber der Milchzucker der Ausscheidung durch die Nieren nicht mehr, wie dies schon von Becker's Versuche (Ztschr. f. wiss. Zool. 5. 123. Vergl. nam. die Vers. Nr. 81 u. 82) über Traubenzucker- u. Milchzuckerinjectionen in die Venen gelehrt haben. In der That fand auch Sinéty (a. a. O.) bei einer Hündin mit Milchstauung den Zuckergehalt des Blutes auf mehr als das Doppelte des Normalen gesteigert.

Wie Versuche gelehrt haben, gehen nach dem Vf. auch nach Einführung grosser Quantitäten von Milchzucker per os (z. B. 300 Grm. beim Erwachsenen) geringe aber mit dem Polarimeter deutlich nachweisbare Zuckermengen in den Harn über.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch anderen Formen von sog. Glykosurie die Ausscheidung von Milchzucker zu Grunde liegt. Leider sind vor der Hand keine Reactionen bekannt, die die unmittelbare Unterscheidung von Milchzucker u. Traubenzucker im Harn gestatten würden.

Die von Haas (Med. Centralbl. 1876. 149) nachgewiesene Eigendrehung des Harns, sowie das ihm stets zukommende, nicht unbedeutende Reductionsvermögen machen einen Schluss auf die vorhandene Zuckerart durch Vergleich von Drehungs- und Reductionsvermögen unmöglich.

Auch das von BARFOED (Ztschr. f. anal. Chem. **12.** 27) angegebene Reagens zum Nachweise von Traubenzucker (essigsaures Kupfer in mit Essigsäure versetzter Lösung), das mit reinen Milchzuckerlösungen, wenn sie nicht allzu concentrirt sind, keine Reduction giebt, ist zu diesem Zwecke im Harn nicht anwendbar, weil es in demselben, abgesehen von der Nothwendigkeit vorher die Phosphorsäure auszufällen, erst einen ziemlich hohen Gehalt von Traubenzucker (über $^1/_2$ p. c.) durch einigermaassen deutliche Ausscheidung von Kupferoxydul anzeigt.

Es würde sich daher vorkommenden Falls zur Feststellung der vorhandenen Zuckerart das vom Vf. angewendete Isolirungsverfahren empfehlen, um so mehr, da es bei Einhaltung der nothwendigen Vorsichtsmaassregeln eine relativ bedeutende Ausbeute liefert. Bei dem beschriebenen Versuche hatte der ursprüngliche Milchzuckergehalt des gesammten in Arbeit genommenen Harns nach der beobachteten Rechtsdrehung berechnet 6,65 Grm. betragen, und von diesen konnten 3,42 Grm., also mehr als die Hälfte, in annähernd reinem Zustande abgeschieden werden.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die Zuckerausscheidung der Wöchnerinnen von nun an nicht mehr als Glykosurie bezeichnet werden kann; denn nicht Glykose, sondern Lactose tritt dabei im Harn auf. Will man für diese Form von Zuckerausscheidung einen kurzen Namen wählen, so muss man sie als Lactosurie bezeichnen und den schon bekannten Formen Glykosurie und Inosurie zur Seite stellen. (Als Separatabdruck aus Zeitschr. f. physiolog. Chemie vom Vf. mitgeth.)

Kleine Mittheilungen.

Gautier's Tannin- und Farbstoffbestimmung im Weine; von V. GRIESSMAYER. Man ist bis jetzt nicht in der Lage gewesen, eine Trennung der Weingerbsäure vom Weinfarbstoffe bei der quantitativen Bestimmung dieser Substanz vorzunehmen. Sie werden vielmehr immer mit einander in der Weise bestimmt, dass man Wein einkocht, dann wieder auf das ursprüngliche Volum verdünnt und erst hiervon 10 C.-C. zur Probe nimmt. Diese 10 C.-C. werden auf 500 C.-C. verdünnt, 20 C.-C. Indigcarmin und 10 C.-C. verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und nun mit Chamäleon titrirt. Man erhält so Gerbstoff und Farbstoff zusammen, den letzteren als Gerbstoff berechnet. In seiner letzten Publication über den Wein (La sophistication des vins. 1877) hat ARMAND GAUTIER ein sehr umständliches volumetrisches Verfahren zur Bestimmung der Weingerbsäure angegeben, welches auf der Sauerstoffabsorption einer ammoniakalischen Lösung von gerbsaurem Kupfer beruht. Diese Bestimmung ist nicht dazu angethan, unsere bisherige Methode zu verdrängen; aber sie hat einen sehr schätzenswerthen Kern, der geeignet ist, zu einer getrennten Bestimmung von Farbstoff und Gerbsäure auszuwaehsen. GAUTIER fügt nämlich zu 100 bis 200 C.-C. Wein 1 bis 2 Grm. Kupfercarbonat, schüttelt lebhaft, giesst ein gleiches Volum Alkohol zu und überlässt dann die Flüssigkeit 12 bis 20 Stunden der Ruhe. Alle Gerbsäure schlägt sich als unlösliches Kupfertannat nieder. Der Farbstoff scheint sich auch mit dem Kupfer zu verbinden, bleibt aber löslich. Man filtrirt und wäscht mit weingeisthaltendem Wasser so lange nach, bis es farblos abläuft. Während nun GAUTIER den Niederschlag nach seiner Methode weiter behandelt, überlässt er das Filtrat und mit ihm den Farbstoff sich selbst. Es erscheint nun ohne Schwierigkeit, in diesem Filtrate den Farbstoff zu bestimmen. Man dampft auf $^1/_3$ ein, um allen Alkohol zu verjagen, verdünnt, setzt Schwefelsäure und Indigcarmin zu und titrirt mit Chamäleon wie gewöhnlich. Sollte das Kupfer Unannehmlichkeiten verursachen, so lässt es sich wohl durch Schwefelwasserstoff vorher entfernen. (Pol. J. **225.** 91.)

Ueber die betrügerische Färbung der Weine; von W. BACHMEYER. Mit mehrfachen Untersuchungen von Rothweinen im Laufe des verflossenen Wintersemesters beschäftigt, suchte Vf., da die ausführlichen Vorschriften von GAUTIER ihm nicht bequem erschienen, eine Methode zur Prüfung von Rothweinen auf die Echtheit ihrer Farbe zu ermitteln, welche von Jedermann ohne Aufwand technischer Apparate leicht ausgeführt werden kann. Er untersuchte alle ihm bekannten, zur Färbung der Weine dienenden Farbstoffe (wie z. B. Alizarin, Fuchsin, Krapp, Malve, Heidelbeere, rothe Rübe, Rothholz, Cochenille, Indigcarmin) und fand hierbei, dass dieselben, weissen Weinen zugesetzt, durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 sehr rasch entfärbt werden, während die zur Controle angewendeten echten Rothweine nach Tagen noch ihre ursprüngliche Farbe zeigten. Man nimmt zur Ausführung dieser Probe ungefähr 5 C.-C. des zu prüfenden Weines und versetzt denselben mit dem gleichen Volum Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, rührt mittels eines Glasstabes um und

lässt stehen. Ist der Wein echt, so darf die Farbe auch nach Tagen nicht verschwinden; ist er unecht, so tritt nach wenigen Minuten, längstens innerhalb 1 Stunde Entfärbung ein. Man braucht bei dem Zusetzen der Salpetersäure nicht zu ängstlich zu sein, hüte sich jedoch die Angabe bedeutend zu überschreiten, da sonst die Farbe auch echter Rothweine verschwindet. (Pol. J. **225.** 98.)

Die Wiederbelebung der Knochenkohle mit Rücksicht auf die Methode „Pfleger-Divis"; zusammengestellt von J. V. Divis. Diese Monographie gewährt einen klaren Einblick in die genetische Entwickelung des sinnreichen Verfahrens, welches auf der Anwendung der Ammoniaksalze und concentrirten Ammoniaklösungen beruht und bei dem die Gährung vollkommen vermieden, das Glühen aber auf ein Minimum reducirt wird. Die Schrift enthält folgende Abhandlungen: 1. Beiträge zur Kenntniss der neueren Wiederbelebungsmethoden; von Divis. 2. Moderne Ansichten über die Filtration; von Divis; 3. Osmotische Erscheinungen bei der Filtration; von Divis. 4. Wiederbelebung der Knochenkohle nach dem Divis-Pfleger'schen Verfahren; von K. Preis. 5. Die Methode „Pfleger-Divis" in Pardubitz; von K. Preis. 6. Zuschrift betreffend das Divis-Pfleger'sche Verfahren; von J. Perina. 7. Wiederbelebungsverfahren nach dem Patente „Pfleger-Divis"; von J. Perina. 8. Bericht über die Methode „Pfleger-Divis" in der Campagne 1874—1875; von J. Perina. 9. Der Divis-Pfleger'sche Apparat zur Wiederbelebung der Knochenkohle und 10. der Gang der reinigenden Operationen: von J. Perina. 11. Ueber die Priorität der Divis-Pfleger'schen Methode; von Divis (Fr. Hoblik. Kolin 1875.)

Moorerde im Contact mit atmosphärischer Luft. A. Pagel hat die Ansicht, dass der Humus Stickstoff aus der atmosphärischen Luft absorbire und daraus Ammon bilde, als eine unrichtige nachgewiesen. Er fand, dass Moorerde weder für sich noch mit Aetzkalilauge befeuchtet Stickstoff aus der Atmosphäre aufnimmt und daraus Ammon bildet, dass sie aber, besonders im Sonnenlichte, Sauerstoff aus der Luft absorbirt, so dass im geschlossenen Raume nach einigen Tagen nur noch Stickstoff übrig bleibt. — H. Hager knüpft hieran die Notiz, dass die Moorerde ganz besonders das Ammon aus der Luft absorbirt. Eine Portion Moorerde, welche der Sohle eines Teiches entnommen war und nur entfernte Spuren Ammon enthielt, hatte ein Vierteljahr unter freiem Himmel gelagert. Nach dieser Zeit entwickelte sie mit Kalilauge übergossen so bedeutende Mengen Ammon, dass dieses schon durch den Geruch wahrgenommen werden konnte. (Pharm. Centralh. **18.** 306.)

Wiederaufgefunde Zinnerzlagerstätte; nach E. Charlon. In Toscana, bei dem Dorfe Lampiglia Maritima, in der Nähe des durch seinen Mineralreichthum bekannten Monte Calvi, sind alte Zinnerzbaue aufgedeckt worden. Obgleich der Werth und die Nachhaltigkeit dieses Zinnsteines, welcher einen Gang von gegen 0,2 M. Mächtigkeit bildet und von zum Lias gehörenden Kalkspath und Limonit begleitet ist, noch nicht festgestellt wurde, so ist doch das Wiederauffinden dieser nachweislich zur Zeit der Etrusker ausgebeuteten Zinngruben bemerkenswerth. Es scheint sich hiernach die Ansicht zu bestätigen, dass zu jener Zeit die Bronze aus den directen Mischungen der zusammengehörigen Mineralien hergestellt wurde. (Ann. des Mines **9.** 119; Pol. J. **224.** 653.)

Ueber das Vorkommen von Ammoniak in weinsauren Salzen; von E. Holdermann. Vf. untersuchte einen Tartarus natronatus und fand darin im Mittel 0,35 p. c. NH_4. Ebenso wurde ein aus derselben Fabrik bezogener Tartarus depuratus ammoniakhaltig gefunden. Wahrscheinlich rührt dieser Ammoniakgehalt von einer Beimengung von Chlorammonium her, welches bei der Darstellung des gereinigten Weinsteins aus rohem Weinsteine (Auflösen in Ammoniak und Wiederfällen durch Salzsäure) hineingekommen sein kann. (Arch. Pharm. [3] **11.** 44.)

Zur Prüfung des Weins; von K. Calmberg. Vf. bemerkt, dass das von Böttger (1876. 90) empfohlene Verfahren auf einem Irrthume beruht. Der aus rothen Trauben vom Vf. selbst dargestellte Farbstoff erscheint nach der a. a. O. vorgeschlagenen Behandlung, wenn die Kupferlösung heiss zugesetzt wird, sofort, und wenn kalt, etwas langsamer schön violet. In beiden Fällen wird diese Farbe nach kurzer Zeit intensiver, ohne von Anfang an den geringsten grünen Schein zu zeigen. Das Verhalten der echten Farbe ist mithin gerade so wie dasjenige, welches in jenem Artikel der Malvenfarbe zugeschrieben wird. (Arch. Pharm. [3] **11.** 47.)

Citronensaures Natron-Kali, von Th. Pusch. Die citronensauren Parallel-Verbindungen aller officiellen Weinsäure-Präparate hat Vf. dargestellt, aber — ausser der schon in die Pharmac. Germ. aufgenommenen — nur eine gefunden, die er zur Aufnahme in den Arzneischatz empfehlen kann, es ist dies eben das Natro-Kali citricum. Während das Kali citricum ein an der Luft zerfliessliches, das Natr. citricum ein schnell an der Luft verwitterndes Salz ist, zeigt sich das Natro-Kali citricum als eine an der Luft durchaus unveränderliche Verbindung. Ein Trichter mit Salzkrusten gefüllt und nur mit einer Glasscheibe bedeckt blieb zwei Monate lang in mittlerer Temperatur stehen, ohne dass sich dieselben im Geringsten veränderten. Das gepulverte Salz eignet sich deshalb auch vorzüglich zu dem gemischten Pulv. aëroph. laxans; Vf. hat eine Partie einer solchen Mischung $2^1/_2$ Monate in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glase, welches zur Entnahme von Proben wöchentlich mehrmals geöffnet wurde, aufbewahrt — es ist immer noch staubtrocken und

braust vortrefflich. Statt der für dieses Pulver vorgeschriebenen Weinsäure wurde allerdings eine entsprechende Menge Citronensäure genommen. Dabei ist zu erwähnen, dass sich Pulv. aërophorus mit Acid. citric. bereitet weit besser hält, als das mit Weinsäure gemischte. Die Vorschrift zum Natro-Kali citricum ist folgende: 100 Thle. Citronensäure werden in der hinreichenden Menge destillirten Wassers gelöst und 108 Thle. gereinigtes kohlens. Kali u. 221 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron hinzugefügt, filtrirt und bis zur Syrupsconsistenz im Wasserbade abgedampft, dann zur Krystallisation in den Keller gestellt. Die gewonnenen prismatischen Krystalle werden auf einem Trichter ablaufen gelassen, auf Fliesspapier getrocknet, die Mutterlaugen werden auf dem Wasserbade so weit abgedampft, dass sie nach dem Erkalten zu Krystallkrusten erstarren, und als Pulv. Natro-Kali citrici verwendet. (Arch. Pharm [3] II. 47.)

Reinigung der anthracenhaltigen Oele, von A. Macd. Graham. Verf. verwirft mit Recht die Methode der fractionirten Destillation behufs der Gewinnung von Anthracen des Handels. Das andere, meist gebräuchliche Verfahren: Beseitigen der ersten Vorläufe und Destillation bis zur Verkohlung des Rückstandes, giebt zwar das gesammte Anthracen, aber enthalten zu höchstens 12 p. c. in dem Rohdestillate. Dagegen gelang es Graham, durch Concentration u. Wiederabkühlen des filtrirten Oeles das Anthracen zum Auskrystallisiren zu bringen. Er gewann so leicht ein Product von 36 p. c. reinen Anthracens und es ist nicht zu bezweifeln, dass bei sorgfältigerem Verfahren die Ausbeute eine noch höhere sein dürfte. (Mon. sc. 1876. 526; Arch. Pharm. [3] II. 94.)

Prüfung von Schmieröl auf einen Gehalt an freien Fettsäuren, von Wiederhold Die Methode des Vf's. beruht auf der Einwirkung der in festen Oelen vorkommenden vegetabilischen Säuren auf Kupferoxydul. Man bringt dazu etwas Kupferoxydul oder statt dessen die überall leicht zu beschaffende, kupferoxydulhaltige Kupferasche der Kupferschmiede in ein weisses Gläschen u. übergiesst dieselbe mit dem zu prüfenden Oele. Enthält dasselbe freie Fettsäuren oder von einer etwaigen Verfälschung des Oeles mit Harzöl herrührende Harzsäuren, so färbt sich das Oel in kurzer Zeit grün und zwar zuerst in der der Kupferasche zunächst liegenden Schicht. Mässige Erwärmung befördert den Eintritt der Reaction, die indessen in der Kälte nach Verlauf von $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde mit Sicherheit eintritt. Dieselbe ist äusserst empfindlich und kann in keiner Weise zu Zweifel oder falscher Deutung, selbst nicht für denjenigen Veranlassung geben, welcher zum ersten Male eine solche Untersuchung vornimmt. Wiederhold ist durch vergleichende Versuche zu der Ueberzeugung gelangt, dass alle bisher bekannten Prüfungsmethoden an Genauigkeit, Zuverlässigkeit und Leichtigkeit der Ausführung der seinigen weit nachstehen, so dass man ein Schmieröl, welches durh Kupferasche nicht grün gefärbt wird, ohne Bedenken als absolut säurefrei bezeichnen darf. Ist der Säuregehalt im Oele gering, so bleibt es bei einer leichten Grünfärbung, ist er grösser, so wird die Färbung entsprechend intensiver und geht auch wohl, namentlich wenn dem Oele Harzöl zugesetzt war, in Blau über. Der chemische Vorgang hierbei ist folgender: die freien Fett- und anderen im Oele enthaltenen vegetabilischen Säuren zerlegen das Kupferoxydul in metallisches Kupfer und in Kupferoxyd, welches letztere mit den betreffenden Säuren grünblau gefärbte Salze bildet, die sich mehr oder weniger in dem fetten Oele lösen und es entsprechend färben. Kupferoxyd an sich geht nur schwer mit den erwähnten Säuren Verbindungen ein. (D. Ind.-Ztg. 1877. 374.)

Technische Notizen.

Uebersicht über die Bergwerks- und Salinenproduction in den Jahren 1872 bis 1876. Eine Zusammenstellung der Productionen aus den letzten 5 Jahren, über welche in den früheren Jahrgängen und zuletzt auf S. 399 einzeln von uns berichtet ist. (Ztschr. f. B.-, Hütten- u. Salinenw. **25.** 3. Liefr. 37.)

Ueber den Einfluss von Gas- und Wasserleitungen bei Gewitter. Bei Gewittern hat man schon mehrfach Gelegenheit gehabt, den Einfluss von Gas- und Wasserleitungsröhren auf die Richtung eines einschlagenden Blitzes zu beobachten und hierbei auf die Erscheinungen zu stossen, die namentlich für Berlin und andere grosse Städte bei der immer allgemeiner werdenden Einführung von Leitungen im Innern der Gebäude von um so grösserem Interesse sind, als gerade hier die dabei zu Tage geförderten Thatsachen wenig bekannt sind und weniger berücksichtigt werden. - Die Einführung von Gas- und Wasserleitungsröhren in Gebäuden, die mit Blitzableitern versehen sind, hat nämlich den Character des Schutzes, den die Blitzableiter bis dahin gewährten, wesentlich verändert, indem solche Gebäude zwar gegen Beschädigung mechanischer Art geschützt, jedoch um so mehr der Beschädigung durch das Feuer ausgesetzt sind. Der Blitz springt nämlich in solchen Gebäuden meist vom Blitzableiter ab in die Leitungsröhren und zwar selbst dann, wenn die Entfernung der letzteren vom Blitzableiter 16 und mehr Fuss beträgt, und wenn 4 Fuss dicke Mauern zwischen beiden sich befinden. Bei Zutritt von atmosphärischer Luft sind

Explosionen des ausströmenden Gases sodann die unausbleiblichen Folgen. Es dürfte daher, wie [illegible] Sicherer Fremdenschutz [illegible] dringend geboten sein, in die gegenwärtig in Bearbeitung befindliche Bauordnung eine darauf bezügliche Bestimmung aufzunehmen. Genügen würde es wohl festgesetzt würde, dass die Blitzableiter von Gebäuden, welche mit Gas- oder Wasserleitungsröhren eingerichtet sind, an ihren unteren Enden mit einer oder der anderen dieser Röhren [illegible] des Gebäudes in gute metallische Verbindung gebracht werden. Durch Anwendung dieser Vorsicht beugt man der verderblichen Entladung zwischen dem Blitzableiter und den Leitungsröhren vor und setzt die schmelzbaren Metallbrücken im Innern des Gebäudes ausser den Bereich des Blitzschlages. Besonders müsste sodann noch die Aufmerksamkeit auf den Schutz der Gasmesser hingelenkt werden. Dieser Apparat sollte immer so entfernt wie möglich von der Wetterseite des Gebäudes angebracht werden. Ausserdem würde es rathsam sein, die Anhäufung von Stoffen brennbarer und explosiver Natur in der Nähe des Gasmessers zu verbieten. (Ztg. f. Gas- u. Wasserleitungen: Pol. Notiz. **32**. 275.)

Empfehlenswerthes Maschinen-Schmieröl; von Th. Koller. Unter den Materialien, welche zum Einfetten feinerer Maschinentheile verwendet werden, verdient das amerikanische Sterröl eine besondere Beachtung. Es vereinigt dieses gelbe, im auffallenden Lichte einen schwach bläulichen Schimmer zeigende, dickflüssige Oel alle jene Eigenschaften in sich, welche seinen Gebrauch zum Schmieren von Nähmaschinen, Uhren, Telegraphenapparaten, zum Einölen feiner Schlösser an Schatullen, Geldschränken, zum Einreiben aller Arten von physikalischen Apparaten und Instrumenten, Modellen etc. besonders empfehlenswerth erscheinen lassen. Das Sterröl, welches seiner Abstammung nach ein Mineralöl ist, zeigt keine Spur einer sauren Reaction und verhält sich auch indifferent gegen Curcumapapier. Der Verharzung ist dieses Oel nicht unterworfen, also in dieser Richtung von ganz besonderem Vortheile. Vor dem Gebrauche des Sterröles erscheint es zweckmässig, die damit zu schmierenden Maschinentheile möglichst sorgfältig von allen alten Oel- und Harzresten zu reinigen, was am besten durch Anwendung von Benzol oder Petroleumäther geschieht.

Uebrigens hat Vf. eine Probe dieser Reinigung mit dem Sterröle selbst ausgeführt. Dasselbe löste die verharzten Stoffe aus einem als Sicherheitsapparat dienenden kleinen Maschinchen ganz wohl auf und die geölten Theile zeigten einen vortrefflichen Metallglanz wieder. Uebrigens muss man in einem solchen Falle anfangs etwas reichlicher ölen und auch dafür Sorge tragen, dass der aus den Lagern hierbei ausfliessenden Schmutz öfter durch Abwischen entfernt wird. Sind die Lager einmal ganz rein, so bedürfen sie einer nur sehr geringen Quantität des Oeles, da dasselbe, wie Vf. sich ebenfalls zu überzeugen in der Lage war, eine sehr grosse Schmierfähigkeit besitzt. Wie versichert wird, stellt sich der Preis des Sterröles wesentlich billiger, als dies bei den anderen im Handel vorkommenden Uhren- und Nähmaschinenölen der Fall ist, was sicher dazu beitragen wird, diesem werthvollen Schmiermittel die ausgedehnteste Verbreitung zu verschaffen. — Das Generaldepôt des amerikanischen Sterröles ist für den europäischen Continent Carl Hellfrisch in Offenbach am Main übertragen und wird von dem Genannten das Oel in eleganten und dauerhaften Flacons mit bequemen Glasstopfen abgegeben. (Koller's Neueste Erfindungen u. Erfahrungen 1877. **324**; Pol. Notizbl. **32**. 221.)

Ueber das Conserviren von Obst mittels Salicylsäure; Ant. dal Piaz. Versuche, welche Vf. über das Conserviren von Obst mittels Salicylsäure schon seit dem Jahre 1875 anstellte, u. bis jetzt fortsetzte, haben die eminente Tauglichkeit derselben auch für das Conserviren von Früchten ergeben. Bei Anwendung von Salicylsäure zum Conserviren von Obst entfällt jedes Aufkochen oder Erhitzen, wie es beim Dunstobst nothwendig ist. Es genügt, wenn man das Obst in eine mit Salicylsäure versetzte Zuckerlösung (auf 1 Lit. Wasser $2^1/_2$—3 Grm. Salicylsäure u. 10—50 Deca Zucker) einlegt u. die Gefässe mit Schreibpapier verbindet. Auf diese Weise conservirte Vf. Kirschen, Johannisbeeren, Himbeeren, Birnen, Trauben, Stachelbeeren, u. hielten sich die Früchte, trotzdem die Aufbewahrungsgefässe nicht luftdicht geschlossen waren u. in einem im Sommer 20—25° C. warmen Locale standen, ohne eine Spur von Gährung zu zeigen, Monate lang, selbst über ein Jahr, bis sie verbraucht wurden. Vf. hat dabei gefunden, dass die Früchte bei dieser Aufbewahrung mit Hülfe von Salicylsäure ihr natürliches Aroma vollkommen bewahrten, während beim Dunstobst das Aroma durch das Erhitzen theilweise zerstört oder verändert wird. Eingekochte Fruchtsäfte conserviren sich bei einem Salicylsäurezusatze von 1 Grm. per Kilo Fruchtsaft und kann der Zuckerzusatz ohne Gefahr für die Haltbarkeit auf das durch den Geschmack bedingte Minimum reducirt werden. Ausgepresste Fruchtsäfte lassen sich ohne Aufkochen nur blos mit Zucker versetzt durch 2 Grm. Salicylsäure per Kilo Fruchtsaft, ohne in Gährung zu kommen, conserviren und behalten ihre Farbe, die sonst durch das Erhitzen verändert wird. Unbedingt nothwendig ist vollkommen reine krystallisirte Salicylsäure, da nur diese dem damit conservirten Obst keinen fremden Geschmack verleiht. (Ind.-Bl. **14**. 308.)

Eine leicht zu erzeugende Patina auf Bronce. Man setzt zu einer Lösung von salpetersaurem Kupfer etwas Kochsalz und taucht die Bronce-Gegenstände darin ein oder betupft sie gleichmässig damit; dann bürstet man sie ab und taucht sie in eine zweite Lösung von 1 Theil Sauerkleesalz (saures oxalsaures Kali) und 5 Thln. Salmiak in 94 Thln. Essig, und bürstet sie abermals ab;

nachdem man dieses Verfahren öfter wiederholt, hat man binnen einigen Tagen eine Patina auf den Gegenständen, die sehr fest darauf haftet und von der echten (natürlichen) Patina nur schwer zu unterscheiden ist. Man kann auf diese Weise nur Gegenstände aus Bronce patiniren. (PATAKY's Metallarbeiter 1877. 277; Pol. Notizbl. 32. 287.)

Anwendung plastischer Kohle zu Filtern. Dieselbe wird in folgender Weise hergestellt. Holz- und Knochenkohle, grob gepulvert, und Sägespäne werden mit $^1/_5$ Steinkohlentheer im Wasserbade erwärmt und gemengt, so dass eine noch trockene Masse entsteht, die erst bei starkem Druck zusammenballt. Man lässt sie abkühlen und mengt sie mit feingepulvertem Asphalt. Daraus werden nun durch starkes Pressen in Hohlformen von polirtem Stahl oder Messing die Gegenstände hergestellt, welche man dann in Kästen von Eisenblech in ein Gemenge von Sand und Kohlenpulver einpackt und in eigenen Oefen bei möglichst niedriger Hitze ausglüht. (Ind.-Bl. 14 298.)

Hochgelb auf Schmucksachen von Gold wird durch wiederholtes kurzes Eintauchen in die sogen. „Farbe", d. h. in eine Lösung von Kochsalz und Salpeter in rauchender Salzsäure erreicht. Das freie Chlor greift dabei die äusserste Oberfläche des Gegenstandes an und löst sowohl das Gold als das mit ihm legirte Metall, jedoch wird nur das reine Gold, nicht das Zusatzmetall, wieder auf die Oberfläche des zu färbenden Gegenstandes abgelagert. Diese äusserste Feingoldhülle ist es, die dem Golde die schöne Farbe ertheilt. Der matte Glanz wird durch Bürsten mit Metallbürsten hergestellt. Die Technik des Rothfärbens von Gold ist besonders auch bei den indischen Goldarbeitern zu grosser Vollkommenheit gelangt. In der Sammlung, welche JAGOR von seinen Reisen mitgebracht, und die Aufstellung im Berliner Museum gefunden hat, ist ausser prachtvollen Musterstücken, auch des Verfahren zum Rothfärben von Gold angegeben; ein Recept, welches JAGOR vom Rajah Jotendro mohan Tagor in Calcutta erhielt. Dasselbe lautet: 1. Reinigen des Goldes. Sieden in einer Lösung von 9 Gramm Kochsalz und 9 Gramm Alaun auf je 18 Gramm Gold. 2. Färben: a. von hohlem Schmuck. Sieden in einer Lösung von 18 Gramm Kochsalz, 18 Grm. Alaun und 18 Grm. Salpeter. b. von massivem Schmuck. Sieden in einer Lösung von 18 Grm. Kochsalz, 18 Gramm Alaun und 36 Gramm Salpeter auf je 18 Gramm Gold. Dann Sieden in einer Lösung von 72 Gramm Tamarinden und 10 Gramm Schwefel auf je 18 Gramm Gold mit Zusatz der Lösungen von a. und b. Die nöthigen Wassermengen sind nicht angegeben. Polirt wird mit Roshan, einem Polirsteine. Bemerkenswerth ist noch die ausserordentliche Wohlfeilheit der indischen Schmucksachen, die in Zukunft unseren heimischen Juwelierarbeiten die empfindlichste Concurrenz machen können, sobald einmal eine kaufmännisch geregelte Einfuhr derselben auf den europäischen Markt Statt findet. (Ind.-Bl. 14. 298.)

Darstellung von Cellulose. Hierzu werden in der Actiengesellschaft für Maschinenpapierfabrication in Aschaffenburg vorwiegend Kiefern des Spessart- und Odenwaldes verarbeitet. Das von Borke und Bast entschälte Holz wird durch eine Zerkleinerungsmaschine zerschnitten, welche ähnlich einer Häckselmaschine, nur in weit grösserem Maassstabe gebaut ist, und gelangt dann in Form gesäuberter Scheitstücke oder Prügel mittels schräger Bahn an eine mit einem Messer versehene Schwungscheibe, welche durch eine direct wirkende Dampfmaschine von 25 bis 30 PS. in der Minute 180 bis 200 Umdrehungen erhält; die hier durch Querschnitt gebildeten Holzbrocken werden durch einen Elevator ein Stockwerk höher auf eine Mühle geführt und nochmals in gleichmässige Stücke zertheilt. In letzterer Form kommt das Holz in durchlöcherte, auf Rollen fahrbare eiserne Trommeln, deren zehn einen der drei dicht daneben liegenden Kochkessel füllen. Dieser wird darauf mit einem Deckel verschlossen und die mittels Kalk und Dampf vorher bereitete, durch Sandfilter gereinigte Natronlauge hineingepumpt. Die Flüssigkeit im Kochkessel wird mittels directer Feuerung auf 10 Atmosphären Druck gebracht, was etwa 4 Stunden Zeit erfordert. Nachdem das in dem Kessel befindliche, nun in seinen Fasern aufgelöste Holz eine gewisse Zeit unter diesem Drucke gestanden hat, wird der Dampf abgeblasen, die noch vorhandene Lauge aber in einen grossen Sammelbehälter abgelassen. Die aus dem Kocher herausgenommenen Trommeln werden in das Auslaugehaus gebracht und dort ihr Inhalt in grosse eiserne Kästen geleert, deren sieben vorhanden sind und wovon jeder eine ganze Kochung aufzunehmen vermag. Hier wird die Holzfaser mit Wasser ausgelaugt und die sich hierbei ergebende braune Lauge mittels einer Pumpe nach dem erwähnten Sammelbehälter geleitet. Die in diesem Behälter angesammelte Lauge wird in vier Sodaöfen durch directe Feuerung, nachdem sie auf dem Wege bis zum Calcinirherd mehrere Pfannen durchwandert hat, zu einer schwarzen krümeligen Masse abgedampft. Die schwarze Farbe rührt von der unverbrannten Kohle her, die sich aus dem Harze und den Verkrustungen des Holzes bildet, verliert sich aber binnen etwa 14 Tagen, während welcher Zeit und zu welchem Zwecke die auf diese Weise zurückgewonnene Soda täglich zwischen 90 und 100 Ctr. in einem feuerfesten Raume aufgespeichert wird.

Die durch das Auskochen und Auslaugen von Harzseifen und braunen Stoffen fast ganz gereinigte Cellulose wird mittels Aufzuges in das obere Stockwerk des Hauses gehoben, hier in drei grossen Waschholländern vollends klar gewaschen und darauf durch eine am Fussboden hängende Rohrleitung in die Papierfabrik und zwar theils nach den Bleichholländern, theils zu den Nasspressen übergeführt. In den vier grossen Bleichholländern wird die Cellulose mit Chlorlauge von 4 bis 5°B. und im Gewichtsverhältniss von 15 Kil. Chlorkalk auf 100 Kil. Cellulose (beides trocken gedacht)

behandelt und ausserdem kommen auf 100 Kil. der letzteren etwa 2 Kil. verdünnte Schwefelsäure hinzu, welche durch abgehende Dämpfe auf ca. 30° erwärmt wird. Nachdem der Stoff 2—3 Stunden gelaufen, wird er durch Röhren in die sogen. Bleichkästen geleitet, deren Boden mit Filtrirsteinen belegt ist. Sollen bessere und weissere Papiere hergestellt werden, so wird eine Nachbleiche vorgenommen, welcher eine Auswaschung mittels sehr verdünnter Natronlauge vorhergeht und zu welcher nur halb so viel Chlorkalk und Säure als zur ersten Bleiche nöthig ist. Für Vor- und Nachbleiche werden 25 Kil. Chlorkalk auf 100 Kil. trocken gedachte Cellulose verbraucht. An Ganzzeug-Holländern sind 8 vorhanden, wovon aber 2 zum Auflösen des geschliffenen Holzstoffes und 2 zum Mahlen der Ausschusspapiere verwendet werden. Von den Ganzzeug-Holländern wird der Stoff mittels Röhren zu zwei Mischholländern geleitet, in welchen das je nach der zu fertigenden Sorte nöthige Quantum an Cellulose, Schliffstoff und umgemahlenem Ausschluss zusammenströmt, um dann, mit Farben, Harz, Alaun etc. gemischt, zu den Rührbottichen und von da zur Papiermaschine zu laufen. Letztere, von Gottschalk u. Nötzli in Golzermühlenwerke bei Grimma erbaut, hat eine Arbeitsbreite von 2,10 Mtr. und gehört zu den grössten Papiermaschinen, die sich im Gange befinden. Sie liefert täglich 55 bis 70 Ctr. Papier, je nach der Schwere der anzufertigenden Sorten. Gefertigt werden Druckpapier, Cellulose-Packpapier, Cellulose-Clasetpapier, Concept- und Streich- und Druckpapier für Buntpapierfabrik. Die zum Verkaufe bestimmte Cellulose läuft dagegen über eine auf dem Schüttelsystem beruhende Sortirmaschine und dann durch zwei Nassmaschinen, um mit einem Trockengehalte von 42 p. c. zum Versand in Ballen oder Säcke gebracht zu werden. Von der täglich zwischen 90 und 100 Ctr. betragenden Erzeugung von trocken gedachter Cellulose verbraucht die Papierfabrik ungefähr den dritten Theil, das übrige wird an andere Fabriken verkauft. Der Verbrauch von Cellulose zu anderen Zwecken als der Papierbereitung hat bis jetzt noch keine grosse Ausdehnung gewonnen, hat aber gleichwohl seine Zukunft. (Nach einer v. d. oben gen. Ges. herausgeg. Schrift durch D. Ind.-Ztg. 1877. 385.)

Reinigung und Geruchlosmachung des Petroleums, nach Masson. Den unangenehmen Geruch des Petroleums beseitigt man in folgender Weise. Zu 100 Kgrm. Petroleum giesst man mittels eines langhalsigen Trichters 60 Grm. conc. Schwefelsäure und 60 Grm. conc. Salpeters., dann vorsichtig auf die Oberfläche des Oeles 500 Grm. Weingeist. Letzterer sinkt allmälig zu Boden. Sowie er mit den Säuren in Berührung kommt, erfolgt Erhitzung und etwas Brausen. Es treten nun ätherische Producte von sehr angenehmem Geruche auf, welcher sich auch dem Petroleum mittheilt und gleichzeitig nimmt dasselbe eine gelbliche Farbe an. Die Reaction dauert etwa eine Stunde; alsdann wird das Petroleum durch sanftes Agitiren mit Wasser behandelt und nach 8—10 stündiger Ruhe decantirt. Die untere Schicht, ein Gemisch von Säuren, Wasser u. Weingeist, benutzt Vf. noch zur Entfernung des üblen Geruches der schweren Oele des Petroleums, indem er dieselben 20 Minuten hindurch damit agitirt, dann nach 12 Stunden decantirt und mit Kalkmilch wäscht, um die anhängende Säure zu beseitigen. (Pharm. C.-H. 18. 293.)

Nachweis von Schwerspath, Gyps, feinen Sand und Kreide im Mehle, von J. Nessler. Zur Untersuchung des Mehles auf etwaige Verfälschung mit Mineralstoffen wird das Mehl gewöhnlich mit oder ohne Zusatz von Salpeter geglüht und in der geglühten Masse die Mineralstoffe bestimmt. In allen Fällen, wo es sich nur darum handelt zu prüfen, ob einem Mehle betrügerischer Weise Schwerspath, Gyps, Sand oder Kreide zugemischt wurde, ist nun folgendes Verfahren viel einfacher und nicht minder sicher. Das Mehl wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt (etwa 2 Grm. Mehl und 20 Grm Wasser) und dann nach u. nach unter Umrühren mit dem gleichen Raumtheile (also 20 C.-C.) conc. Schwefelsäure gemischt. Je nachdem die Schwefelsäure rascher oder langsamer zugegossen wird, tritt grösseres oder geringeres Erhitzen der Flüssigkeit ein; in allen Fällen löst sich das reine Mehl vollständig oder doch so weit auf, dass sich kein Satz im Gefässe bildet, während Schwerspath, Gyps und Sand sich am Boden des Gefässes ansammeln und hier leicht erkannt werden können. Bei Vorhandensein von kohlensaurem Kalk schäumt die Flüssigkeit, sobald man die Saure zugiesst, und der entstehende Gyps scheidet sich nach und nach ebenfalls am Boden des Gefässes ab. Im Mehle konnten in der Weise 2 p. c. zugesetzter Mineralstoffe mit Sicherheit erkannt werden. Zu bemerken ist noch, dass bei sehr langsamem Eingiessen der Säure die Flüssigkeit fast farblos bleibt, bei rascherem Eingiessen braunschwarz wird. In letzterem Falle löst sich das Mehl vollständiger auf und die Flüssigkeit wird durchsichtiger, so dass die ungelösten Mineralstoffe besser erkannt werden können. (Pol. J. 225. 99.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 43. Chemisches 24. October 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Terquem, Zur *Theorie der Eismaschinen.* (Pol. J. **225**. 370; C.-Bl. 1877. 289.)

J. Chr. Draper, Ueber die *Darstellung von Zirkoncylindern für das Drummond'sche Licht.* (Amer. Journ. [3] **14**. 208.)

Rob. Muencke, *Klemmvorrichtung* für chemische Laboratorien. (Pol. J. **225**. 387.)

2. Allgemeine Chemie.

K. Heumann, Zur *Theorie leuchtender Flammen.* Forts. von S. 81. (Polyt. Journ. **225**. 450.)

C. Zincken *Apokrisimen über fossile Kohlen.* Forts. 4. Die *ersten Erwähnungen der fossilen Kohlen in der altgriechischen Literatur.* Die erste Erwähnung fossiler Kohlen, sowie der brennbaren Stoffe überhaupt findet sich bei Aristoteles. Die betreffenden Stellen lauten in der Uebersetzung. „Man erzählt aber, dass in dem sogen. Lande der Sinter und Mäder in Thrazien ein Fluss sei Namens Pontus; in diesem schwimmt eine Art Steine, welche verbrennbar sind und bei denen das Gegentheil von den aus Holz entstandenen Kohlen Statt findet. Denn wenn man sie hin und her schwenkt, so verlöschen sie rasch; werden sie aber mit Wasser besprengt, so leuchten sie auf u. brennen noch schöner. Wenn sie eben angebrannt sind, so haben sie einen Geruch ähnlich dem Asphalt, und zwar einen so abscheulichen und einen so penetranten Geruch, dass kein Geschöpf, was da kreucht, an dem Platze bleibt, so lange sie in Brand sind. Verbrennbar nennt man, was unter allen Körpern sich in Asche auflöst. Dem ist aber alles das unterworfen, was austrocknet, entweder durch Hitze oder durch beides, nämlich durch Kälte oder durch Hitze. Denn diese Dinge werden von dem Feuer bewältigt. — In Kohle kann dasjenige übergehen, was mehr Theile Erde als Rauch enthält.“ (B.- und Hüttenm.-Ztg. **36**. 317.)

3. Anorganische Chemie.

Rud. v. Wagner, Das *moderne unterschwefligsaure Natron.* Die Verwirrung, die sich seit einiger Zeit in den technischen periodischen Schriften in der Bezeichnung der Natriumverbindungen zweier Schwefelsauerstoffsäuren einzuschleichen beginnt, veranlasst den Vf. zu nachstehender Notiz. Unter unterschwefligsaurem Natron verstand man bis auf die neueste Zeit das Natriumsalz der Säure $H_2S_2O_3$; man nannte diese Verbindung auch Natriumdithionit, Natriumhyposulphit, und die Vff. der im Jahre 1872 publicirten Pharmac. germanica (S. 238) bezeichnen dieselbe mit dem Namen Natrum subsulphurosum. Wegen ihrer Anwendung in den Bleichereien und Papiermühlen zur Beseitigung des überschüssig angewendeten Chlors führt das (alte) unterschwefligsaure Natron den Namen Antichlor, obgleich seit der Wiener Weltausstellung von 1873 mehrere deutsche Fabriken ihr Natriumdisulphit unter dieser Benennung in die Welt senden.

Durch die Entdeckung der Säure H_2SO_2 oder SO,H_2O durch P. Schützenberger (1870. 28) ist nun der Name unterschweflige Säure für die Verbindung $H_2S_2O_3$ unmöglich geworden. Dazu kommt noch der bedeutungsvolle Umstand, dass die Säure $H_2S_2O_3$ nicht mehr als S_2O_2,H_2O, d. h. als eine in der Reihe vor der schwefligen Säure kommende niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels aufzufassen ist, sondern als Schwefelsäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch 1 At. Schwefel ersetzt ist; ihre Formel ist mithin $SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}\right.$, womit alle Zersetzungen der Säure und ihrer Salze im Einklange stehen. Sie kann daher unmöglich noch den Namen unterschweflige Säure führen, sondern muss, wie es hie und da schon geschieht, *Thioschwefelsäure* genannt werden. Das (alte) unterschwefligsaure Natron hat daher in Zukunft die Benennung *Natriumthiosulphat* oder *thioschwefelsaures Natron* zu erhalten. Vf. schlägt vor, in der Fabrikindustrie und im Chemikalienhandel (in ähnlicher Weise wie man das Natriumsulphat schlechtweg Sulphat nennt) das Natronsalz *Thiosulphat* zu nennen und den Namen Antichlor, um jeder Verwechslung bei der Bestellung und der Anwendung vorzubeugen, für das Natriumsulphit zu reserviren. Der Name Natriumhyposulphit für das (alte) unterschwefligsaure Natron ist selbstverständlich hinfällig, dagegen die Bezeichnung *Dithionit* zulässig oder wenigstens nicht unrichtig.

Die Säure des modernen unterschwefligsauren Natrons reiht sich den übrigen technisch wichtigeren Säuren des Schwefels an und füllt eine bisher bestehende Lücke aus, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

SO Schwefelmonoxyd oder $SO,H_2O = H_2SO_2$
SO_2 Schwefeldioxyd „ $SO_2,H_2O = H_2SO_3$
SO_3 Schwefeltrioxyd „ $SO_3,H_2O = H_2SO_4$.

Das erste Glied dieser Reihe ist die unterschweflige Säure Schützenberger's, welche der Entdecker hydroschweflige Säure (acide hydrosulfureux) nannte und damit den Anstoss zu Irrungen und Verwechslungen gab. K. Kraut (Gmelin-Kraut, anorgan. Chemie. 1872. I. Abtheil. 2. 173) gab dieser Säure den Namen „*wasserschweflige Säure*". Ohne allen Zweifel ist aber die neue Säure unterschweflige Säure. Dies erkennt auch Berthelot (Ann. Chim. et Phys. [5] **10**. 390) in einer vor wenigen Monaten publicirten Arbeit über die thermischen Eigenschaften der neuen Säure an, indem er sagt: „dans une nomenclature rigoureuse il conviendrait de réserver à cet acide le nom d'acide hyposulfureux". Wie aus dem kürzlich erschienenen Lehrbuche der Chemie von H. E. Roscoe und C. Schorlemmer (I. 261) zu ersehen, hat sich der Name unterschweflige Säure für die von Schützenberger entdeckte Säure bereits eingebürgert. Es ist auffallend, dass die unterschweflige Säure so lange Zeit übersehen wurde, obgleich viele Reactionen aus älterer und neuerer Zeit darauf hindeuten, dass die Experimentatoren die neue Säure unter den Händen hatten und zwar dort, wo schweflige Säure mit energisch wirkenden Reductionsmitteln zusammenkam. So machte bereits im J. 1789 Berthollet die Beobachtung, dass sich metallisches Eisen in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure, ohne dass Gas sich entwickelt, löst; 9 Jahre später nahmen Fourcroy und Vauquelin wahr, dass auch Zink und Zinn ohne Gasausscheidung in schwefliger Säure sich lösen. Als Schönbein 1850 eine wässerige Lösung von schwefliger Säure mit phosphoriger Säure zusammenbrachte, erhielt er eine Flüssigkeit, die Indigblau reducirte, wahrscheinlich weil die phosphorige Säure die schweflige Säure zu Schwefelmonoxyd reducirt hatte; beim Erwärmen der phosphorigen Säure mit schwefliger Säure entsteht keine unterschweflige Säure, sondern neben Phosphorsäure Schwefelwasserstoff.

Schützenberger suchte die (neue) unterschweflige Säure für technische Zwecke zu verwerthen. Sie wird dargestellt, indem man granulirtes Zink (oder Zinkstaub) in einem verschlossenen Gefässe mit einer kalt gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser digerirt. Das Zink löst sich auf, ohne dass eine Gasentwickelung Statt findet, und in der Lösung ist unterschwefliges Zink (Zinkhyposulphit) enthalten:

$$(\alpha)\ H_2SO_2 + Zn = ZnSO_2 + H_2;\quad (\beta)\ ZnSO_2 + H_2 = ZnSO_2 + H_2O.$$

Zur Herstellung des Natriumsalzes (von der Formel $NaHSO_2$; das zweite Atom Wasserstoff ist nicht durch Metall ersetzbar) digerirt man Zink mit kalt gehaltener conc. saurer Natriumsulphitlösung und lässt die Lösung eine Nacht hindurch in einem Eisschranke stehen, wobei sich ein Doppelsalz ($ZnSO_2 + Na_2SO_3$) krystallinisch ausscheidet; die über den Krystallen befindliche Flüssigkeit liefert bei weiterem Abkühlen und längerem Stehen einen aus farblosen Nadeln bestehenden Krystallbrei, die nach dem Auspressen im Vacuum getrocknet werden müssen. Aluminium giebt durch Digestion mit wässeriger schwefliger Säure gleichfalls Hyposulphite. Das Verhalten der unterschwefligen Säure zu Magnesium ist ein ganz eigenthümliches, insofern dieses Metall sich unter reichlicher Gasentwickelung (Wasserstoff, aber kein Schwefelwasserstoff) löst; der hierbei Statt findende Process, über welchen Vf. sich weitere Mittheilungen vorbehält, scheint ein complicirter zu sein. Die wässerigen Lösungen der unterschwefligen Säure und ihrer Salze absorbiren aus der Luft begierig Sauerstoff und gehen dadurch in saure Sulphite über ($NaHSO_2 + O = NaHSO_3$). Durch längeres Aufbewahren geht eine Hyposulphitlösung zum Theil in Thiosulphat über

($2NaHSO_2 = Na_2S_2O_3 + H_2O$). Eine wässerige Lösung der unterschwefligen Säure zersetzt sich ebenfalls nach einigen Tagen schon unter Schwefelmilchbildung; jedenfalls entsteht zunächst Thioschwefelsäure, die aber sofort in schweflige Säure und Schwefelmilch zerfällt:

$$(\alpha)\ 2H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2O \quad (\beta)\ H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S.$$

Von dem wichtigen Reductionsvermögen machten De Lalande und Schützenberger zuerst Gebrauch zur Herstellung der Hyposulphitküpe (1873. 735), indem sie eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit einem Gemenge von fein gemahlenem Indig und Natron zusammenbrachten. Die Hyposulphitküpe findet an Stelle der Vitriolküpe sowohl in der Färberei als auch beim Drucken mit Indig Anwendung. Die unterschweflige Säure fällt aus Lösungen von Silber- und Quecksilbersalzen Metall, z. B. bei Silbernitrat:

$$2(AgNO_3) + H_2SO_3 + H_2O = Ag_2 + H_2SO_4 + 2HNO_3.$$

Chlorsilber (frisch gefällt) wird durch längere Digestion mit Natriumhyposulphit ebenfalls zu Silber reducirt — eine Reaction, durch welche das Hyposulphit von Thiosulpat sich unterscheidet. Die Angabe, dass auch aus Kupfersalzlösungen das Kupfer durch Hyposulphit regulinisch ausgeschieden werde, kann Vf. nicht bestätigen; der nach einiger Zeit sich bildende schwarze Niederschlag bestand aus Schwefelkupfer. Kaliumpermanganatlösung wird durch Hyposulphit sofort entfärbt. Es ist vorauszusehen, dass die unterschweflige Säure und deren Alkalisalze noch manche werthvolle Anwendung auf dem Gebiete der chemischen Technologie und der chemisch-technischen Analyse finden werden. (Pol. J. **225**. 382; vom Vf. mitgetheilt.)

E. Chevreul, *Verbindungen des Chlorammoniums mit Chlorkalium und Chlornatrium.* (C. r. **85**. 493.)

J. Violle, *Specifische Wärme und Schmelzpunkt des Platins.* Die spec. Wärme des Platins wurde bei 100, 800, 1000 und 1200° gemessen, wozu sich Vf. eines vollständig reinen von H. Sainte-Claire Deville dargestellten Metalles bediente. Bei 0° ist die spec. Wärme bereits von Regnault bestimmt und gleich 0,0323 gefunden worden. Um ihren mittleren Werth für Temperaturen zwischen 0 und 800° zu bestimmen, brachte man in eine horizontale Muffel das Porcellan-Reservoir eines Deville'schen Luftthermometers und ein Gefäss aus Biscuit, welches 423,140 Grm. Platin enthielt. Die Muffel wurde in einem Perrot'schen Gasofen erhitzt. Als die Temperatur des ganzen Apparates völlig constant geworden war, zog man das Biscuitgefäss heraus und warf das erhitzte Metall rasch in eine Platineprouvette, welche mit der Oeffnung nach oben in dem Wasser des Calorimeters stand. Zwei in dieser Weise ausgeführte Versuche ergaben 0,0364 bei 787° und 0,0366 bei 780°; die mittlere spec. Wärme zwischen 0 und 784° ist also 0,0365. Die mittlere spec. Wärme zwischen 0 und 1000° wurde genau auf dieselbe Weise bestimmt, doch änderte man bei einigen Versuchen die Methode etwas. Um die Ungenauigkeit, welche durch eine wegen der Abkühlung anzubringende Correction bedingt ist, so klein dieselbe auch sein mag, zu vermeiden, brachte man das Platin nicht erst in eine Platineprouvette, sondern warf sie direct in das Wasser des Calorimeters. Es entwickelte sich nur eine sehr geringe Menge Dampf und die Abkühlungszeit reducirte sich von 15 oder 20 Minuten, welche bei den früheren Versuchen nothwendig war, auf wenige Secunden, weshalb in diesen Fällen eine Correction wegen der Abkühlung gar nicht nöthig war. Die Resultate von 12 gut gelungenen Versuchen, von denen die ersten drei nach der alten, die übrigen nach der neuen Methode ausgeführt wurden, sind:

0,0376 bei 985°	0,0377 bei 1023°	0,0377 bei 993°
0,0379 „ 1028	0,0377 „ 1023	0,0379 „ 979
0,0375 „ 991	0,0376 „ 1002	0,0379 „ 989
0,0376 „ 1005	0,0376 „ 1006	0,0376 „ 979

woraus sich als mittlere spec. Wärme zwischen 0 und 1000° die Zahl 0,0377 berechnet. Indem man den Perrot'schen Ofen durch einen anderen Ofen mit doppelter Hülle, welcher durch ein Schlösing'sches Gebläse geheizt wurde, versetzte, konnte man die Versuche bis 1200° ausführen. Die Temperatur wurde auch hier mit einem Luftthermometer unter Anbringung der nöthigen Correctionen gemessen und man erhielt als mittlere spec. Wärme zwischen 0 und 1177° den Werth 0,0388. Aus diesen verschiedenen Werthen lässt sich die folgende Formel berechnen, welche die spec. Wärme des Platins zwischen 0° und t° bis 1200° angiebt:

$$C_0^t = 0{,}0317 + 0{,}000006\,t.$$

Mit Hülfe dieser Formel ergeben sich folgende Werthe:

$C_0^{100} = 0{,}0323$	$C_0^{500} = 0{,}0347$	$C_0^{900} = 0{,}0371$
$C_0^{200} = 0{,}0329$	$C_0^{600} = 0{,}0353$	$C_0^{1000} = 0{,}0377$
$C_0^{300} = 0{,}0335$	$C_0^{700} = 0{,}0359$	$C_0^{1100} = 0{,}0383$
$C_0^{400} = 0{,}0341$	$C_0^{800} = 0{,}0365$	$C_0^{1200} = 0{,}0389$.

Die wahre spec. Wärme des Platins bei t^0, $\frac{dQ}{dt}$, ist innerhalb derselben Grenzen

$$\gamma_t = 0{,}0317 + 0{,}000012\,t,$$

woraus sich ergiebt

$$\gamma_{100} = 0{,}0329,\ \gamma_{500} = 0{,}0377,\ \gamma_{1000} = 0{,}0437,\ \gamma_{1200} = 0{,}0461.$$

Vf. bestimmte ferner die Wärmemenge, welche durch 1 Grm. festen Platins vom Schmelzp. bis 0° abgegeben wird. Zu diesem Zwecke wurde eine gewisse Menge Platin geschmolzen, in das geschmolzene Metall ein spiralig zusammengerollter Platindraht getaucht und in dem Augenblicke, wo die Metallmasse erstarrte, mit Hülfe des Platindrahtes rasch in das Wasser des Calorimeters gebracht. In 5 Versuchen, die mit Platinmengen zwischen 40,67 und 81,50 Grm. ausgeführt wurden, erhielt man für 1 Grm. Platin im Mittel eine Temperaturerhöhung von 0,0710°. Da die Wassermenge des Calorimeters 1052,524 Grm. betrug, so ist

$$q = 74{,}73$$

die Wärmemenge, welche durch 1 Grm. Platin vom Schmelzpunkt bis zu 15° der mittleren Temperatur des Calorimeters abgegeben wurde. Nimmt man an, dass die mittlere specifische Wärme des Platins bis zum Schmelzpunkte durch die oben gegebene Formel gewonnen werden kann, so ergiebt sich als Schmelztemperatur des Platins: $T = 1779°$; aber die Zunahme der spec Wärme ist in der Nähe des Schmelzpunktes jedenfalls viel rascher, da das Platin, bevor es schmilzt, erst erweicht, und deshalb liegt der Schmelzpunkt in Wirklichkeit etwas niedriger. — Giesst man in die Platineprouvette des Calorimeters eine bestimmte Menge geschmolzenen Platins, welches so wenig wie möglich über den Schmelzpunkt erhitzt war, so lässt sich die totale Wärmemenge des geschmolzenen Metalles, d. h. diejenige Wärme bestimmen, welche nöthig ist, um 1 Grm. Platin von 0° in flüssiges Metall von der Schmelztemperatur zu verwandeln. Mit Gewichtsmengen zwischen 40,82 u. 158,79 Grm. erhielt man im Mittel für je 1 Grm. eine Erhöhung der Temperatur des Calorimeterwassers um 0,0757. Da die Wassermenge bei diesen Versuchen 1315,42 Grm. betrug, so hat man als totale Schmelzungswärme des Platins von 17° an gerechnet $L = 101{,}85$. Zieht man hiervon die oben erhaltene Wärmemenge q ab, welche nöthig ist, um 1 Grm. Platin bis zur Schmelztemperatur zu erhitzen, so ergiebt sich als latente Schmelzwärme: $\lambda = 27{,}18$.

Auch der *Schmelzpunkt des Silbers* wurde gelegentlich mit bestimmt und gleich 954° gefunden, welche Zahl mit der von Edm. Becquerel gefundenen übereinstimmt. (C. r. **85**. 543.)

4. Organische Chemie.

M. Nevolé, Ueber einige *Derivate des Aethylvinyls*. Vf. erhielt von Wurtz etwa 30 Grm. rohes Aethylvinylacetat, welches bei der Destillation zwischen 100 und 120° übergegangen war und welches er durch Einwirkung des entsprechenden Jodürs auf essigs. Silber dargestellt hatte. Durch eine Reihe fractionirter Destillationen erhielt man daraus 7 Grm. eines Productes, welches zwischen 110,5 u. 111° bei einem Drucke von 760 Mmtr. siedete. Dieses reine Aethylvinylacetat hatte das spec. Gew. 0,896 bei 0°.* Das reine Product und die zwischen 109 und 115° übergehende Fraction wurden zur Darstellung des entsprechenden Alkohols benutzt, welcher ein secundärer Butylalkohol ist. Um diese Umwandlung zu bewirken, erhitzte man das Acetat mit mehr als der theoretischen Menge Kali in wässeriger conc. Lösung in zugeschmolzenen Röhren bei 130—135° 10 Stunden lang. Das Product ging bei der Destillation zum grossen Theil unterhalb 100° über; der Rest wurde von Neuem mit Kali erhitzt und so gelang es das Acetat vollständig in den Alkohol umzuwandeln. Im reinen und trockenen Zustande ist dieser Alkohol eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an Gährungsbutylalkohol erinnert. Bei 98—99° destillirt er vollständig über. Zwei fractionirte Destillationen reichten hin, um ihn vollständig zu reinigen. Das reine Product destillirt bei 98,5—99° bei 762 Mmtr. Die Dichte ist 0,834 bei 0° und 0,818 bei 21°.

Darstellung des vom Aethylvinyl derivirenden *Butylenglykols*. Aethylvinyl wurde nach den Angaben von Wurtz bereitet, indem man 300 Grm. eines Gemenges von 2 Thln. Vinylbromid und 1 Thl. Zinkäthyl in geschlossenen Röhren 5—6 Wochen lang erhitzte. Das Gas wurde in Brom aufgefangen und davon fast vollständig absorbirt. Nach der Entfärbung durch Kalilauge erhielt man ungefähr 220 Grm. Rohproduct. Dieses liess sich bei der fractionirten Destillation in mehrere Theile trennen. Der Siedepunkt stieg von 128 auf 184°. Die beiden Hauptfractionen gingen bei 160—166° und 182—184° über. Die Analyse ergab,

---

* Lieben hat denselben Körper durch Umwandlung des secundären Butyljodids, welches durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylchloräther erhalten worden war, dargestellt (1869. 440). Der Siedepunkt ist nach Lieben 111°, das spec. Gew. 0,892 bei 0°. Lieben verwandelt das Acetat in den secundären Butylalkohol, an welchem er folgende physikalische Eigenschaften beobachtete: Siedep. 99° bei 738 Mmtr., spec. Gew. 0,827 bei 0° und 0,81 bei 22°.

dass die unter 160° übergehenden Producte Aethylenbromid und die gegen 180° und darüber destillirenden Bromäthylenbromid, $C_2H_3Br_3$, enthielten, welch letzteres sich durch Einwirkung des Broms auf Bromäthylen, C_2H_3Br, das mit dem rohen Aethylvinyl gemischt war, gebildet hatte. Was die Fraction 160—166° betrifft, so wurde sie in zwei Fractionen zerlegt, von denen die reichlichere bei 163—166° überging. Aus dieser letzteren konnte man noch eine kleine Menge einer bei 164—165° destillirenden Flüssigkeit abscheiden (Aethylvinyl siedet nach Wurtz bei 165,5—166°), welche bei der Analyse 75,1 p. c. Brom ergab, während die Rechnung 74,07 p c. verlangt. Ohne Erfolg waren die Versuche aus der Fraction 158—160° ein bei 158—160° siedendes Aethylbromid abzuscheiden, welches Chapmann unter den gedachten Umständen erhalten zu haben angiebt. 50 Grm. der Fraction 163—166° wurden zur Darstellung des Glykols benutzt. Man erhitzte dieselben mit der berechneten Menge Silberacetat und Essigsäure 48 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler. Das Product wurde mit Aether extrahirt, der Aether im Wasserbade verjagt und die stark saure Flüssigkeit destillirt. Der bei 140° übergehende Antheil wurde getrennt aufgefangen, mit Wasser verdünnt und im Wasserbade mit Barythydrat erhitzt. Diese Operation musste mehrmals wiederholt werden. Um den essigsauren Baryt zu trennen, wurde absoluter Alkohol zugesetzt und ein Kohlensäurestrom eingeleitet, welcher auch den überschüssigen Baryt beseitigte. Hierauf wurde destillirt. Zwischen 140 und 150° sammelte man einige Tropfen einer sauren Flüssigkeit (nicht angegriffenes Diacetat); darauf stieg das Thermometer rasch bis 191° und zwischen 191 und 193° destillirte der grösste Theil (beinahe 2,5 Grm.) über; der Rest von kaum 0,5 Grm. wurde bei 193—197° gesammelt. Nach einer neuen Destillation erhielt man beinahe 1,8 Grm. einer dicken, farblosen, süsslich, schmeckenden Flüssigkeit, welche zwischen 192—193° vollständig überdestillirte; die oberhalb 193° übergehende Flüssigkeit hat ebenfalls alle Eigenschaften des Glykols. Die Analyse der Fraction 192—193° gab keine Resultate, welche mit der Zusammensetzung des Butylenglykols übereinstimmten; das Mittel aus zwei Verbrennungen gab 51,75 p. c. C und 11,3 H (statt 53,3 C und 11,1 H); eine Analyse der höheren Fraction: 48,7 C und 10.9 H. Da das ursprüngliche Product (Aethylvinylbromid) den Analysen der verschiedenen Fractionen zufolge mit Aethylenproducten gemischt war, so steht es ausser Zweifel, dass der Butylglykol auch gewöhnlichen Glykol (Siedep. 197°) enthält, der sich durch Destillation nicht abscheiden lässt und die Abweichungen der Analyse veranlasst. Der hier beschriebene Butylglykol ist identisch mit einem von Grabowski und Saytzeff beschriebenen Glykol, welcher aus normalem primären Butylalkohol dargestellt war; dieser wurde in das Jodid umgewandelt, letzteres wurde durch alkoholisches zersetzt, das abgeschiedene Butylen mit Brom verbunden und aus dem so erhaltenen Bromide, welches bei 164—165° siedete, ein Glykol 191—192° erhalten. Dies ist ein primärer secundärer Glykol. Man sieht, dass die Siedepunkte der Bromide und der Glykole für die Producte beider Abstammung die gleichen sind. Als Gesammtresultat ergiebt sich aus diesen Untersuchungen, dass die schon seit längerer Zeit angenommene Formel $CH_3—CH_2—CH=CH_2$ für das Butylen (Aethylvinyl), welches aus Zinkäthyl und Vinylbromid entsteht, die richtige ist. (C. r. 85. 514.)

W. G. Mixter, Ueber *Aethylidenargentamin-Aethylidenammoniumnitrat.* Liebig hat den Niederschlag untersucht, welcher durch Mischung conc. Lösungen von Aldehydammoniak und Silbernitrat entsteht. Aus seinen Analysen ergiebt sich ein Atomverhältniss von 1 Silber zu 4 Kohlenstoff und 12 Wasserstoff. Er unterliess es, den Stickstoff zu bestimmen und erhielt deshalb auch keine Formel, doch schloss er aus dem Verhalten der Verbindung zu Säuren und Alkalien, dass sie Aldehyd, Ammoniak und Salpetersäure enthalte. Vf. erhielt bei Wiederholung dieser Versuche durch einfaches Mischen der wässerigen Lösung von Aldehydammoniak und Silbernitrat kein für die Analyse geeignetes Product. Die Zersetzung begann, bevor die Substanz mit Alkohol ausgewaschen war. Man vermeidet dies aber, wenn man ammoniakalische Lösungen anwendet. Die Analyse ergab dann die Formel $C_4H_{10}N_2O_2Ag$. Diese Zusammensetzung stimmt nicht mit der Formel $NO_3Ag2(C_2H_3ONH_4)$ überein, welche in Watt's Dictionary 1. 108 als die wahrscheinliche angegeben ist, sondern entspricht einer Verbindung von 2 Aeq. Aldehydammoniak und 1 Aeq. Silbernitrat minus 2 Aeq. Wasser: $2(C_2H_4ONH_3) + AgNO_3 - 2H_2O = C_4H_{10}N_2O_2Ag$.
Dampft man eine alkalische Lösung von Aldehydammoniak und Silbernitrat bei 20—30° ein, so scheiden sich wasserhaltige, monokline durchsichtige Krystalle ab, welche sich an feuchter Luft nicht sofort verändern, doch in trockner Luft durch Wasserverlust rasch opak werden. Unter diesen finden sich noch trikline Krystalle, welche sich an trockner Luft nicht verändern. Dieselben sind durchscheinend farblos und mitunter blassgelb gefärbt. Die monoklinen Krystalle geben über Schwefelsäure ihr Wasser vollständig ab und haben dann die gleiche Zusammensetzung mit den triklinen:

$$C_4H_{10}N_2O_2Ag = AgNO_3 < \begin{matrix} CH_3—CH = NH \\ CH_3—CH = NH \end{matrix}$$

Diese Verbindung lässt sich als ein Ammoniumnitrat auffassen, in welchem das eine H durch

Aethylidenargentamin und das zweite und dritte durch Aethyliden ersetzt sind. (Amer. Journ. [3] **14** 195.)

E. S. Dana, Ueber die *Krystallform des Aethylidenargentamin-Aethylidenammoniumnitrates.* (Amer. Journ. [3] **14**. 198.)

Marquis, Ueber die *Alkaloide des Delphinium staphisagria: Delphinin*, $C_{22}H_{35}NO_6$ (Delphinin-Platinechlorid, -Goldchlorid, -Quecksilberjodid, -Sulphat, -Nitrat, -Chlorhydrür), *Delphinoidin*, $C_{42}H_{68}N_2O_7$ (Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberjodid, Sulphat, Nitrat, Chlorhydrür und Acetat desselben); *Delphisin*, $C_{27}H_{46}N_2O_4$ (Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberjodid desselben); *Staphisagnin*, $C_{23}H_{33}NO_5$ (Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberjodid, Sulphat, Nitrat, Chlorhydrür und Acetat desselben). (Pharm. Ztschr. f. Russl. **16**. 451. 481. 513.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Munk, *Einwirkung des Glycerins auf die Gährungsprocesse.* Versetzt man eine Milchzuckerlösung mit Käse, fügt kohlensaures Natron bis zu deutlich alkalischer Reaction und endlich eine gleiche Menge reines Glycerin hinzu, so erfolgt selbst nach 21 Tagen bei 40° weder milchsaure noch buttersaure Gährung; während ohne Glycerin die Bildung von Milchsäure in einer solchen Mischung schon zwischen 11 und 12 Stunden nachweisbar ist. Geringere Mengen von Glycerin schieben den Gährungsprocess nur hinaus. Die spontane Gährung der Milch ward durch Glycerin sehr energisch gehemmt. Zusatz von $^1/_5$ Glycerin bei einer Temperatur von 15 bis 20° bewirkte, dass die Milch erst nach 8 bis 10 Tagen sauer wurde; ja schon ein Zusatz von 2—$2^1/_2$ p. c. Glycerin verzögerte den Gährungsprocess nicht unwesentlich bei 15—20°. Stärkerer Glycerinzusatz, die Hälfte oder nur $^1/_3$, hatte bei 15 bis 20° das Sauerwerden 6 bis 7 Wochen lang verhindert. Bei höheren Temperaturen und dadurch gesteigerter Gährungsintensität ist ein stärkerer Glycerinzusatz für dieselben Wirkungen erforderlich. Wie die Milchsäure-Gährung, so wird die alkoholische Gährung der Kohlenhydrate durch Glycerin erheblich beeinträchtigt. Eine mit frischer Bierhefe versetzte Zuckerlösung, der die gleiche Menge Glycerin zugesetzt war, hatte nach 48 Stunden noch keine Kohlensäure entwickelt. Weiter hat Vf. die beeinträchtigende Wirkung des Glycerins auf die Spaltung des Amygdalins durch Emulsin studirt. Dieser viel energischer als die beiden angeführten Gährungen vor sich gehende Process bedurfte grössere Zusätze von Glycerin. Aber es war möglich, durch Zusatz des zweifachen Volumens zu einer Mischung von Emulsin mit Amygdalin, in der sonst die Blausäurebildung in einigen Minuten nachweisbar ist, die Umsetzung 7 Stunden zu verzögern u. auch später langsam zu machen. (Pol. Notizbl. **32**. 269.)

A. Marke, Ueber den *Stärkegehalt der Kartoffeln.* Vf. hat 46 Kartoffelsorten untersucht und für die besten derselben folgende Resultate erhalten.

Benennung der Kartoffeln	Spec. Gew.	Stärke	Trockensubstanz
Early Favourite	1,108	20,61	28,36
Gelbbunte sächsische Zwiebel	1,110	21,09	28,86
Irra Goliath	1,110	21,09	28,86
Bresee's Prolific	1,111	21,33	29,10
Schwarze Sago	1,112	21,57	29,35
Farmers Blush	1,113	21,81	29,60
Late Rose	1,115	22,30	30,10
Rusticoat Pinkeye	1,115	22,30	30,10
Sächsische rothe Zwiebel	1,115	22,30	30,10
Peerless	1,116	22,54	30,35
Märkische (frühe) rothe Zwiebel	1,118	23,03	30,85
Frühe Hispania	1,118	23,03	30,85
Potatoe hundredfold fluke	1,120	23,52	31,36

(Pol. Journ. **225**. 517.)

E. Schulze und **J. Barbieri**, Ueber den *Gehalt der Kartoffelknollen an Eiweissstoffen und an Amiden.* (Landw. Vers.-St. **21**. 63.)

Th. Husemann, Die *Verbreitung der Krampfgifte im Pflanzenreiche* und ihr physiologischer Nachweis. (Arch. Pharm. [3] **11**. 193.)

J. Seegen u. **Kratschmer**, Beitrag zur Kentniss der *saccharificirenden Fermente.* Die Vff. versuchten aus der zerriebenen und durch Ausziehen mit Alkohol vollständig von Zucker befreiten Leber durch Digeriren mit Glycerin das zuckerbildende Ferment der Leber zu isoliren. Dagegen zeigte sich, dass in das Glycerin nicht allein Ferment, sondern auch

Glykogen übergeht. Das Ferment wirkt jedoch auf das Glykogen nicht ein, so lange man dem Glycerin nicht Wasser zusetzt — eine Beobachtung, die schon v. Wittich gemacht und durch den Hinweis darauf erklärt hatte, dass der Zucker um 1 Mol. Wasser reicher ist, als Glykogen, der Uebergang also ohne Wasser nicht Statt finden könne. — Auch Glykogen, in Glycerin gelöst und mit getrocknetem Speichel in Berührung gebracht, zeigte keine Zuckerbildung, wohl aber nach Zusatz von Wasser. — Die Vff. bestätigen weiterhin die Angabe von Abeles, dass gekochter Leberbrei im Stande ist, Glykogen in Zucker überzuführen und konnten das Gleiche auch für andere Gewebe feststellen. Daraufhin untersuchten die Vff. rein dargestellte Eiweisskörper bezüglich ihrer Eigenschaft Glykogen in Zucker überzuführen. Eine wässerige Lösung von reinem Serumeiweiss mit Glykogenlösung gemischt bewirkte schon in einer Stunde eine Umwandlung in Zucker. Wurde das Serumeiweiss gekocht und dann mit Glykogen zusammengebracht, so trat die diastatische Wirkung später auf, wurde aber nach 2 Tagen sehr energisch. Ebenso wirkt Eieralbumin, ähnlich Caseïn, unwirksam war dagegen getrocknetes Fibrin in Folge seiner gänzlichen Unlöslichkeit in Wasser. Die geringsten Mengen Eiweisskörper sind also im Stande, Glykogen in Zucker überzuführen, enthalten diastatisches Ferment; kocht man die Eiweisslösung, so wird das Ferment zunächst zerstört, aber es bildet sich in einiger Zeit aufs Neue. (Pflüger's Arch. **14.** 593; Med. C.-Bl. **15.** 663.)

Strübing, Ueber die *Phosphorsäure im Harne unter dem Einflusse excitirender und deprimirender Mittel.* (Med. C.-Bl. **15.** 684.)

M. Jaffé, Ueber die *Ausscheidung des Indicans unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen.* Zur Vervollständigung seiner früheren Angaben (1873. 36) über die im Harne vorkommende und als „Indican" bezeichnete Muttersubstanz des Indigo's theilt Vf. zunächst Versuche mit, die an Hunden über den Einfluss der Nahrung angestellt wurden. Die Menge des Harnindigo's, welche bei stickstoffarmer Diät kaum nachweisbare Spuren betrug, stieg bei Fütterung mit Pferdefleisch so beträchtlich, dass täglich im Durchschnitt 8—16 Mgrm. gewonnen werden konnten. Bei einem Menschen, der in Folge von Speiseröhrenkrebs in vollständiger Inanition starb, fand Vf. am Todestage 17 Mgrm. Indigo im Urin. Die Angabe, dass nach subcutaner Einspritzung von Indol die Indicanausscheidung beträchtlich zunimmt, belegt Vf. nunmehr durch Versuche, ebenso den verschiedenen Einfluss der Unterbindung von Dünndarm und Dickdarm. Ohne Einfluss auf die Menge des Harnindigo's fand Vf. das Fieber, wenn nicht der Darm besonders in Mitleidenschaft gezogen war, deshalb kann man die Ursache der so auffälligen Vermehrung des Harnindigo's bei Unwegsamkeit des Dünndarms nicht auf eine Steigerung des allgemeinen Eiweisszerfalles im Körper zurückzuführen. Vf. erklärt dieselbe vielmehr folgendermaassen: Indol tritt erst in den späteren Stadien der Pankreasverdauung auf und zwar als Fäulnissproduct; die vorhergehenden Verdauungsproducte (Pepton, Leucin, Tyrosin) werden in der Norm zum grössten Theil schnell resorbirt, so dass nur wenig Indol entstehen kann. Wenn dagegen der Inhalt des Dünndarms wegen behinderter Wegsamkeit des letzteren stagnirt, so ist zur Fäulniss und Indolbildung mehr Gelegenheit gegeben. Beim Menschen und bei den Fleischfressern geht die Verdauung fast vollständig im Dünndarme vor sich, in den Dickdarm geht hauptsächlich nur der unverwerthbare Nahrungsrückstand über. Deshalb braucht ein Hinderniss im Dickdarm ausser der Verstopfung durch Fäcalmassen, welche keine Indicanvermehrung verursacht, keine weitere Wirkung zu haben. Nur bei längerer Dauer können sich auch im Dünndarme die Folgen bemerkbar machen. Schliesslich weist Vf. darauf hin, dass bei fortgesetzter Beobachtung das Verhalten der Indicanausscheidung vielleicht zur diagnostischen Bestimmung des Sitzes eines Darmhindernisses beitragen könne und theilt mehrere darauf bezügliche Krankengeschichten mit. (Virchow's Arch. **70.** 72; Med. C.-Bl. **15.** 651.)

Cl. Bernard, Kritische Untersuchungen über den Mechanismus der *Zuckerbildung in der Leber.* (C. r. **85.** 519.)

H. Köhler, Zur *Wirkung der Kaliumsalze auf Warmblüter.* (Med. C.-Bl. **15.** 673.)

E. Wolff, W. Funke, C. Kreuzhage und **O. Kellner,** Pferdefütterungsversuche, ausgeführt auf der Landw. Versuch-Station zu Hohenheim. (Landw. Vers.-St. **21.** 20.)

L. Wolff, Ueber die *Verwendung von Petroleumbenzin in der Pharmacie,* namentlich als Auflösungs- und Reinigungsmittel verschiedener Fette. (Amer. J. of Pharm.; Pharm. Centralh. **18.** 291.)

Bentley, Ueber *Vermengung der Baldrianwurzel mit der weissen Nieswurzel.* (Pharm. Centralh. **18.** 309.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. Weise, Die *Silicate des Muschelkalkes und deren Bedeutung für Bodenbildung.* (Landw. Vers.-St. **21.** 1.)

O. Helm, Notizen über die *chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernsteines.* (Arch. Pharm. [3] **11.** 229.)

E. S. Dana, Ueber das *Vorkommen von Granat im Trap* von New Haven, Connecticut. (Amer. Journ. [3] **14**. 215.)

J. L. Smith, Beschreibung der *Rochester-, Warrenton- und Cynthiana-Meteoriten*, welche am 21. Dec. 1876, resp. 3. und 23. Jan. 1877 gefallen sind. (Amer. Journ. [3] **14**. 219.)

8. Technische Chemie.

Fr. Bede, Ueber *Concentration von Schwefelsäure auf* 60° B. und über *Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussac'schen Apparates.* Forts. v. S. 329. 1. Der Gloverthurm zum Concentriren allein benutzt. 2. Der Gloverthum zum Concentriren u. Denitriren benutzt. 3. Der Gloverthurm als Denitrifactor, sowie als Vorwärmer benutzt. 4. Der Gloverthurm zum Concentriren und Denitriren benutzt, aber bei minderer Concentration der Röstgase an schwefliger Säure. — Temperaturen und Concentration der Röstgase an schwefliger Säure, welche man erzielen kann bei der Röstung von armen Erzen, Blei- und Kupferstein. (Pol. J. **225**. 491.)

G. Lunge, Ueber die *denitrirende Function des Gloverthurmes.* (Pol. J. **225**. 474.)

Fr. Simens, *Prüfung von Eisen und Stahl durch Aetzen.* (D. Ind.-Ztg. 1877. 373.)

Rüppel, *Dauer der Bessemer-Stahlschienen.* (D. Ind.-Z. 1877. 374.)

Hunt- und Douglas-*Kupferprocess.* (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **36**. 313. 325. 336.)

M. Märcker, Versuche über die *Verwerthung des Abflusswassers aus Kartoffelstärkefabriken zur Wiesenberieselung.* (Pol. J. **225**. 394.)

Bogdan Hoff, Beiträge zur *Conservirung, Klärung und Entsäuerung des Weines.* (Weinlaube; Ind.-Bl. **14**. 345.)

Th. Feller, Die *Gase des Hohofens und der Generatoren.* (Oest. Ztschr. **25**. 410.)

W. Oechelhäuser, Die *Kosten der elektrischen Beleuchtung im Vergleiche zu denen der Gasbeleuchtung.* Vf. hat eingehende Erörterungen und Rechnungen über diesen Gegenstand angestellt und gefunden: 1. dass für die gewöhnliche Abendbeleuchtung von ca. 500 Stdn. im Jahre das elektrische Licht unter allen Umständen weit theurer als Gas ist; 2. dass die annähernde Gleichstellung mit den gewöhnlichen Gaspreisen überhaupt erst da ihren Anfang nimmt, wo die Beleuchtung über die halbe Nacht hinaus (über 2000 Stunden im Jahre) andauert, und 3. dass nur bei vollem Nachtbetriebe, von ca. 4000 Stndn. im Jahre, und unter den sonst günstigsten Nebenumständen von einem wirklichen und selbst dann nur unbedeutenden pecuniären Vortheil der elektrischen gegen Gasbeleuchtung die Rede sein kann. (Vortrag gehalten in der Vers. d. Ver. von Gasfachmännern Deutschlands zu Leipzig 1877; D. Ind.-Ztg. 1877. 363.)

Aenderung der Affinität u. der Wärmetönung mit dem Atomgewichte der Metalle,

von

Jul. Thomsen.

Keine der von mir untersuchten Gruppen von Körpern zeigt die Abhängigkeit der Eigenschaften und der Affinitätsphänomene von dem Moleculargewichte des Körpers in so deutlicher und constanter Art, wie die Gruppe der alkalischen Erdmetalle (vergl. S. 690 in folg. Nr.). Nach dem Atomgewichte der Metalle geordnet, bilden diese bekanntlich folgende Reihe:

Mg	Ca	Sr	Ba
24	40	88	137

und eben in diesem Sinne ändern sich sowohl die physischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen, als auch die Wärmetönung, welche den analogen Reactionen entspricht. Man wird dies gleich näher bestätigt sehen.

1. Das Verhalten der Verbindungen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums gegen Wasser.

Die Oxyde dieser Metalle zeigen eine ungleich grosse Affinität zum Wasser; denn es wird das Magnesiahydrat schon bei niederer Temperatur zersetzt, das Kalkhydrat in der Rothglühhitze, während das Strontian- und Barythydrat bedeutend höhere Temperatur zur Zersetzung erfordern. Eben in demselben Sinne ändert sich auch die Wärmetönung der Hydratbildung; denn es ist:

$$\begin{array}{l} (MgO,H_2O) = 3100^c \\ (CaO,H_2O) = 15100 \\ (SrO,H_2O) = 17200 \\ (BaO,H_2O) = 17620 \end{array} \Bigg\} \text{Berthelot.}$$

Die Hydrate dieser Metalle sind ungleich löslich in Wasser; das Magnesiahydrat ist unlöslich, das Kalkhydrat sehr schwer löslich, das Strontianhydrat leichter und das Barythydrat am leichtesten löslich. Ganz in derselben Art ändert sich die Wärmetönung beim Lösen der Hydrate in Wasser, denn es ist:

$$\begin{array}{l} (MgO_2H_2,Aq) = 0^c \\ (CaO_2H_2,Aq) = 3000 \\ (SrO_2H_2,Aq) = 9600 \\ (BaO_2H_2,Aq) = 10260 \end{array} \Bigg\} \text{Berthelot.}$$

Es wächst auch hier, wie oben, die Wärmetönung mit dem Moleculargewichte; für die Oxyde und die Oxydhydrate dieser Metalle ist demnach die Affinität zum Wasser, sowie auch die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf dieselben desto grösser, je höher das Moleculargewicht der Verbindung ist.

Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen dieser Metalle zeigen ein ganz entgegengesetztes Verhalten; bei ihnen ändert sich die Affinität zum Wasser, sowie auch die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers in der Art, dass sie für jede Gruppe um so grösser wird, je kleiner das Moleculargewicht der Verbindung ist. Unter den wasserfreien Chlorverbindungen zeigt sich das Magnesiumchlorid am stärksten, das Bariumchlorid am schwächsten hygroskopisch, und während die drei ersten Glieder dieser Gruppe 6 Mol. Wasser binden können, nimmt das Bariumchlorid, sowie auch das Bromid des Bariums nur 2 Mol. Wasser auf, was schon eine schwächere Affinität zum Wasser andeutet. Die Wärmetönung bei der Aufnahme von Krystallisationswasser wird ebenfalls desto kleiner, je grösser das Atomgewicht des Metalles der Verbindung. Ich habe oben gefunden:

$$\begin{array}{ll} (MgCl_2,6H_2O) = 32970^c & \\ (CaCl_2,6H_2O) = 21750 & (CaBr_2,6H_2O) = 25600^c \\ (SrCl_2,6H_2O) = 18640 & (SrBr_2,6H_2O) = 23310 \\ (BaCl_2,2H_2O) = 7000 & (BaBr_2,2H_2O) = 9110. \end{array}$$

Unmittelbar darf man freilich nicht die Hydratationswärme des Bariumchlorides mit derjenigen der anderen Metalle vergleichen, denn die Verbindungen der letzteren enthalten 4 Mol. Wasser mehr als diejenigen des Bariums, und die latente Wärme des aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeführten Wassers vermehrt demnach die Wärmetönung. Zieht man aber für jedes Molekül Wasser 1440^c ab wegen der latenten Wärme desselben, so zeigt doch das Bariumhaloid eine um 5880 bis 8450^c geringere Hydratationswärme, als das entsprechende Strontiumhaloid.

Die krystallisirten wasserhaltigen Haloidverbindungen verhalten sich gegen Wasser in ähnlicher Art wie die wasserfreien Verbindungen; die Affinität zum Wasser verringert sich mit dem wachsenden Atomgewichte des Metalles. Von den

6 Mol. Wasser enthaltenden Chlorverbindungen zeigt das Magnesiumchlorid die stärkste Affinität zum Wasser, es zerfliesst selbst in ziemlich trockner Luft und verliert kein Wasser in völlig trockner Luft; das krystallisirte Chlorcalcium kann dagegen ohne Aenderung längere Zeit mit halb trockner Luft in Berührung sein, während es in feuchter Luft zerfliesst und in trockner Luft sehr stark verwittert; das Chlorstrontium ist dagegen luftbeständig und das 2 Mol. Wasser enthaltende Chlorbarium verwittert in der Luft. Dieses Verhalten stimmt auch mit der Lösungswärme der wasserhaltigen Haloidverbindungen überein; denn sie ist desto grösser, je kleiner das Atomgewicht des Metalles ist. Ich habe gefunden (a. a. O.)

$(MgCl_2.6H_2O,Aq)$	$= + 2950^c$		
$(CaCl_2.6H_2O,Aq)$	$= - 4340$	$(CaBr_2.6H_2O,Aq)$	$= - 1090^c$
$(SrCl_2.6H_2O,Aq)$	$= - 7500$	$(SrBr_2.6H_2O,Aq)$	$= - 7200$
$(BaCl_2.2H_2O,Aq)$	$= - 4930$	$(BaBr_2.2H_2O,Aq)$	$= - 4130$

Die Magnesium-, Calcium- und Strontiumverbindungen zeigen unmittelbar das Gesetz, weil sie dieselbe Wassermenge enthalten. Zur Vergleichung der Bariumverbindungen mit jenen muss die latente Wärme des Krystallwassers, nämlich 1440^c für jedes Molekül Wasser, hinzuaddirt werden, und es wird dann die Lösungswärme für die beiden Gruppen:

Mg	$+ 11590^c$	und	—
Ca	$+ 4300$		$+ 7550^c$
Sr	$+ 1140$		$+ 1440$
Ba	$- 2050$		$- 1250.$

Die Wärmetönung nimmt demnach vom Magnesium zum Barium ab, d. h. sowohl die wasserfreien als die wasserhaltigen Haloidverbindungen zeigen demnach eine geringere Affinität zum Wasser und eine geringere Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf dieselben, je grösser das Atomgewicht des Metalles ist.

Wenn man die Wärmetönungen der Chlorverbindungen mit denen der Brom- und Jodverbindungen vergleicht, so beobachtet man auch eine regelmässige Aenderung der Wärmetönung, die dann mit dem Atomgewichte der elektronegativen Bestandtheile wächst; sie ist am kleinsten für die Chlor-, am grössten für die Jodverbindungen desselben Metalles, was deutlich aus der in den Tafeln enthaltenen Lösungswärme und Hydratationswärme dieser Verbindungen hervorgeht; z. B.

$$(CaCl_2,Aq) = 17410^c$$
$$(CaBr_2,Aq) = 24510$$
$$(CaJ_2,Aq) = 27690.$$

Es stimmt dieses mit der Beobachtung überein, dass von den Haloidverbindungen dieser Metalle die Chlorverbindung die geringste und die Jodverbindung die grösste Affinität für Wasser zeigt. Während $BaCl_2.2H_2O$ keine Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, zerfliesst das $BaJ_2.7H_2O$ schnell in feuchter Luft; ebenso ist das $CaCl_2.6H_2O$ luftbeständig in halbfeuchter Luft, während die entsprechende Jodverbindung selbst im Trockenkasten zerfliesst, wenn die Luft desselben nicht völlig wasserfrei ist.

Die salpetersauren Salze dieser Metalle verhalten sich gegen Wasser wie die Haloidverbindungen; d. h. die Affinität zum Wasser wird geringer, je grösser das Atomgewicht des Metalles ist. Schon der verschiedene Wassergehalt spricht hierfür; das Magnesiumnitrat krystallisirt mit 6 Mol. Wasser, das Calciumnitrat mit 4, das Strontiumnitrat je nach der Temperatur mit 4 Mol. Wasser* oder wasserfrei,

*Zur Darstellung des Salzes $SrN_2O_6.4H_2O$ verfährt man am zweckmässigsten folgendermaassen: Das wasserfreie Salz wird mit der zur Hydratbildung nöthigen Wassermenge im Mörser zusammen-

während das Bariumnitrat stets wasserfrei ist. Ferner ist das Magnesiumsalz luftbeständig in ganz trockner Luft, während das Calciumsalz verwittert, und das Strontiumsalz verwittert schon in feuchter Luft. Auch die Löslichkeit in Wasser nimmt vom Magnesium- zum Bariumsalze ab. Es stimmt dieses nun völlig mit den von mir gemessenen Wärmetönungen überein. Es ist die Wärmetönung bei der Hydratbildung:

$$(CaN_2O_6,4H_2O) = 11200^c$$
$$(SrN_2O_6,4H_2O) = 7670;$$

ferner die Lösungswärme des Hydrates:

	Directe Messung	Nach Abzug der latenten Wärme des Wassers.
$(MgN_2O_6.6H_2O,Aq)$ =	— 4220c	+ 4420c
$(CaN_2O_6.4H_2O,Aq)$ =	— 7250	— 1490
$(SrN_2O_6.4H_2O,Aq)$ =	—12290	— 6530

und diejenige der wasserfreien Salze:

$$(CaN_2O_6,Aq) = + 3950^c$$
$$(SrN_2O_6,Aq) = - 4620$$
$$(BaN_2O_6,Aq) = - 9400.$$

Es ändert sich demnach die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf die salpetersauren Salze dieser 4 Metalle in der Art, dass, je grösser die Atomzahl des Metalles, desto geringer die absolute Wärmetönung wird; d. h. sie erhält einen positiv geringeren oder negativ höheren Zahlenwerth.

Auch die schwefelsauren Salze zeigen dasselbe Verhalten gegen Wasser, wie die Haloidverbindungen und die Nitrate. Mit dem wachsenden Atomgewichte des Metalles wird die Löslichkeit der Sulphate geringer, und ebenso der Wassergehalt derselben. Es stimmt dieses auch mit den thermischen Resultaten überein, indem folgende Werthe für die Lösungswärme gefunden wurden:

	Directe Messung	Nach Abzug der latenten Wärme des Wassers.
$(MgSO_4.7H_2O,Aq)$ =	—3910c	+ 6190c
$(CaSO_4.2H_2O,Aq)$ =	— 600	+ 2280
$(SrSO_4,Aq)$ =	— 0	0
$(BaSO_4,Aq)$ =	—5580	— 5580

Die Wärmetönung hat ebenfalls hier den grössten Werth für Magnesium, den kleinsten für Bariumsulphat, und es ändert sich demnach für alle bis jetzt untersuchten Verbindungen dieser Metalle die Affinität zum Wasser, und die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf diese Verbindungen in geregelter Art mit dem Atomgewichte des Metalles der Verbindung.

2. Bildungswärme der Haloidverbindungen, der Nitrate, Sulphate und Oxyde des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums.

Die Bildungswärme der bis jetzt untersuchten Verbindungen dieser 4 Metalle zeigt eine ähnliche regelmässige Abhängigkeit von dem Atomgewichte des Metalles, wie die Wärmetönung bei der Reaction des Wassers auf dieselben Verbindungen.

---

gerieben und das gebildete Hydrat alsdann mit so viel Wasser bis 30° erwärmt, dass eine concentrirte Lösung entsteht. Die filtrirte Lösung setzt bei langsamer Erkaltung das Salz rein und in reichlicher Menge ab.

Zwar herrscht noch eine Unsicherheit bezüglich der Oxydationswärme des Bariums; aber der von mir angenommene Werth wird sich schwerlich weit von dem wahren entfernen, denn die Harmonie der aus diesem Werthe abgeleiteten mit den entsprechenden der anderen 3 Metalle bürgt dafür.

Aus den in der Tafel I (S. 691) enthaltenen Resultaten meiner Untersuchungen geht deutlich hervor, dass die Bildungswärme der Chlor-, Brom- u. Jodverbindungen, ebenso wie diejenige der Sulphate und Nitrate der 4 Metalle gleichzeitig mit dem Atomgewichte des Metalles wächst; für gleiches elektronegatives Glied enthaltende Verbindungen ist demnach die Wärmetönung um so grösser, je höher das Moleculargewicht der Verbindung. Für die wasserfreien Chlorverbindungen ändert sich die Bildungswärme von 151010c für Magnesium bis 194250c für Barium, diejenige der wasserfreien Sulphate von 232310c bis 266790 c.

Gleichzeitig geht aus der Tafel I (a. a. O.) hervor, dass die Bildungswärme der Chlorverbindungen grösser als diejenige der Bromverbindungen, diejenige dieser grösser als die der Jodverbindungen ist, ein Phänomen, welches sich überall bei den Haloidverbindungen wiederholt; nur die Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Jods zeigen eine Abweichung, indem für diese das Jod die grösste, das Brom die kleinste Wärmetönung zeigt.

Die Bildungswärme der Haloidverbindungen und diejenige der untersuchten Salze dieser Metalle ändert sich demnach mit dem Moleculargewichte im entgegengesetzten Sinne, wie die Wärmetönung der Reaction des Wassers auf dieselben Verbindungen. Jene wächst mit dem Atomgewichte des Metalles, diese wird desto weniger, je grösser das Atomgewicht des Metalles ist; jene ist am grössten für die Chlor-, am geringsten für die Jodverbindungen, während für diese das umgekehrte Verhalten Statt findet. In jeder Gruppe dieser analogen Verbindungen, die entweder dasselbe elektronegative, oder dasselbe elektropositive Glied enthalten, wird die Affinität zum Wasser desto geringer, je grösser die Bildungswärme der Verbindung ist.

Die Bildungswärme der Oxyde, sowie diejenige der Hydrate scheint nur wenig von dem Atomgewichte abhängig zu sein. Diejenige des Magnesiumoxydes ist 145860 c, diejenige der übrigen drei Oxyde sehr nahe gleich gross und 131000 c. Dieser Unterschied verschwindet aber in der Bildungswärme der Hydrate wegen der ungleich grossen Wärmetönung bei der Aufnahme des Hydratwassers, und wird als Mittelwerth 148000 c.

Ebenfalls ist die Neutralisationswärme der in Wasser gelösten Hydrate unabhängig vom Moleculargewichte und ändert sich nur mit der Natur der Säure.

Ich habe demnach nachgewiesen, dass sowohl die Eigenschaften, als auch die Wärmetönungen der Verbindungen der vier Metalle, Mg, Ca, Sr, Ba, sich regelmässig mit dem Atomgewichte der Metalle ändern, und zwar:

1. Mit dem wachsenden Atomgewichte des Metalles vermehrt sich:
   a. Die Stabilität der Oxydhydrate und die Wärmetönung bei der Aufnahme des Hydratwassers.
   b. Die Löslichkeit der Hydrate in Wasser und die Lösungswärme derselben.
   c. Die Bildungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, der Nitrate und der Sulphate.
2. Mit dem wachsenden Atomgewichte des Metalles vermindert sich dagegen:
   a. Die Affinität der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, der Nitrate und Sulphate zum Wasser, wie auch die Quantität des Krystallwassers und die Wärmetönung bei der Aufnahme desselben.
   b. Die Löslichkeit und die Lösungswärme derselben Verbindungen und ihre Zerfliessbarkeit in feuchter Luft.

3. Vom Atomgewichte des Metalles ist dagegen unabhängig:
   a. Die Neutralisationswärme der in Wasser gelösten Hydrate.
   b. Die totale Bildungswärme der Hydrate, d. h. (R, O, H_2O).

Für die Chlor-, Brom- u. Jodverbindungen desselben Metalles beobachtet man, dass mit dem wachsenden Atomgewichte des elektronegativen Radicales sich

vermehrt die Affinität zum Wasser und die Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallwassers; ferner die Löslichkeit und die Lösungswärme der krystallisirten wasserhaltigen Verbindung, sowie auch ihre Zerfliesslichkeit in feuchter Luft; dagegen

vermindert sich die Bildungswärme der Haloidverbindungen; sie ist am grössten für das Chlormetall, am kleinsten für das Jodmetall.

Schliesslich noch ein paar Worte bezüglich der absoluten Grösse der Wärmetönungen dieser vier Metalle, welche mit den stärksten Affinitäten begabt sind. Die Wärmetönung der Bildung des Magnesiumoxydes beträgt 145860 c, diejenige der Oxyde des Calciums, Strontiums u. Bariums 131000 c; kein anderes Metall, welches bis jetzt untersucht ist, zeigt einen so hohen Werth.

Die Oxyde bilden Hydrate mit 1 Mol. Wasser und entwickeln dadurch eine Wärmemenge, die am kleinsten für das Magnesium-, am grössten für das Bariumoxyd ist; dadurch wird die totale Bildungswärme dieser Hydrate fast gleich gross. Nach der Tafel I (S. 691) ist nämlich die Wärmetönung bei der Bildung der Hydrate aus 1 Atom Metall, 1 Atom Sauerstoff und 1 Mol. Wasser:

(Mg, O, H_2O)	(Ca, O, H_2O)	(Sr, O, H_2O)	(Ba, O, H_2O)
148960c	146460c	148180c	148000c

Auch dieser Werth ist höher, als wir ihn bei anderen Metallen gefunden haben; am nächsten kommen nach meinen Untersuchungen:

(K_2, O, H_2O)	(Na_2, O, H_2O)	$^1/_3(Al_2, O_3, 3H_2O)$	(Mn, O, H_2O)
139640c	135700c	129600c	94770c

Auch unter den Metalloiden kennen wir keinen Körper, welcher bei seiner Vereinigung mit 1 Atom Sauerstoff eine so hohe Wärmetönung zeigt. Für Bor und Silicium haben Troost und Hautefeuille etwa 108000c angegeben, und für Phosphor habe ich 83440c für die krystallisirte phosphorige Säure gefunden. Von allen untersuchten Körpern zeigen demnach die vier Metalle Mg, Ca, Sr u. Ba die grösste Affinität für Sauerstoff.

Anders ist aber das Verhalten dieser Metalle gegen Chlor, Brom und Jod. Schon früher haben wir gesehen, dass die Affinität vom Magnesium zum Barium wächst; sie beträgt nach der Tafel I für die Chlorverbindungen:

(Mg, Cl_2)	(Ca, Cl_2)	(Sr, Cl_2)	(Ba, Cl_2)
151010c	170230c	184550c	194250c

Am nächsten stellen sich in dieser Beziehung die Alkalimetalle u. das Mangan; nämlich für 1 Mol. Chlor

(K_2, Cl_2)	(Na_2, Cl_2)	(Li, Cl_2)	(Mn, Cl_2)
211220c	195380c	187620c	111990c

während das Aluminium nur 107300c giebt. Die Wärmetönung bei der Bildung der Chlorverbindungen der Alkalimetalle überschreitet demnach, besonders beim Magnesium, diejenige der alkalischen Erdmetalle, und darin ist die Ursache zu suchen, dass das Chlormagnesium leicht von Kalium und Natrium zersetzt wird; wahrscheinlich liesse sich auch das Calcium in ähnlicher Art aus der Chlorverbindung darstellen,

wenn nicht praktische Schwierigkeiten sich entgegenstellen. Dagegen zeigen die oben mitgetheilten Zahlen, dass eine Darstellung dieser Metalle aus den Oxyden mittels Kalium oder Natrium wegen der hohen Oxydationswärme ersterer Metalle höchst unwahrscheinlich ist. (Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1877.)

Kleine Mittheilungen.

Methode zur raschen Trennung von Eisen und Nickel, von M. S. Cheney und E. Sw. Richards. Dieselbe beruht darauf, dass phosphors. Nickel in Essigsäure bei Gegenwart von überschüssigem phosphors. Natrium vollständig löslich, phosphorsaures Eisen dagegen unter denselben Umständen unlöslich ist. Nachdem man die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle in der bekannten Weise abgeschieden hat, wird das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes gekocht, dann das Eisen durch Salpetersäure oxydirt und Ammoniak hinzugefügt, bis ein bleibender Niederschlag sich zu bilden beginnt, doch nicht bis zur vollständigen Ausfällung. Dann fügt man Essigsäure hinzu, bis das niedergeschlagene Eisenoxydhydrat wieder gelöst und die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe angenommen hat. Zu dieser siedend heissen Lösung setzt man gewöhnliches phosphorsaures Natrium im Ueberschusse hinzu, filtrirt den fast weissen Niederschlag ab und wäscht ihn mit heissem durch Essigsäure angesäuerten Wasser. Das Filtrat wird nahe zum Kochen erhitzt und mit Kalilauge versetzt, bis der Geruch nach Ammoniak deutlich wahrnehmbar ist. Der apfelgrüne Niederschlag vom phosphors. Nickel wird ausgewaschen, in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung durch Ammoniak stark alkalisch gemacht und das Nickel durch den elektrischen Strom gefällt. Ist der Nickelgehalt gegenüber dem Eisen verhältnissmässig gering, so muss man den Niederschlag des phosphorsauren Eisens nochmals in Salzsäure lösen, hinreichend verdünnen, durch Ammoniak fast neutral machen, Essigsäure hinzusetzen und durch Natriumphosphat fällen. Das Filtrat hiervon wird dem zuerst erhaltenen hinzugefügt. (Amer. Journ. [3] 14. 178.)

Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen und Stahl, von Andr. S. Mc Creath. Da in den meisten Hüttenwerken die Eggertz'sche colorimetrische Kohlenprobe in Anwendung ist und deren Verlässlichkeit, wenn sonst richtig ausgeführt, von der genauen Bestimmung der zum Vergleiche dienenden Typen abhängt, so ist es unumgänglich nothwendig, eine durchaus exacte Methode zu diesem Zwecke anzuwenden. Die hier vorgeschlagene Bestimmung des Kohlenstoffes ist eine Combination des Ullgreen'schen Verfahrens mit einer Modification der Berzelius'schen Methode. Bei letzterer dient als Lösungsmittel des Eisens Kupferchlorid; sobald aber dieses nicht vollkommen neutral ist, entweicht Kohlenwasserstoff, und kann dieser Verlust noch vergrössert werden durch das nach der Lösung erfolgende Zufügen von Salzsäure behufs Lösen des metallisch abgeschiedenen Kupfers. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, schlug nun Richter vor, ein neutrales Doppelsalz von Kupferchlorid und Chlorkalium oder auch Chlornatrium als Lösungsmittel anzuwenden, und umging dadurch nicht allein jede Entwickelung von Kohlenwasserstoff beim Lösen, sondern auch den nachherigen Zusatz von Salzsäure, da das bei einem Ueberschusse des Lösungsmittels allein sich bildende Kupferchlorür von demselben in Lösung erhalten wird. Der einzige Uebelstand bei dieser genauen Methode ist die Langsamkeit, mit welcher die Auflösung vor sich geht. Diesem zu begegnen, wurde versucht, ein Doppelsalz von Kupferchlorid und Chlorammonium anzuwenden, und entsprach der Erfolg vollkommen den Erwartungen. Bei einem grossen Ueberschusse des Lösungsmittels wurde auch das metallische Kupfer, welches sich zuweilen abscheidet, aufgelöst, und ist die Wirkung eine so energische, dass 3 bis 4 Grm. Eisen in ungefähr 15 Minuten gelöst werden. Man kann also auch gröbere Bohrspähne ohne Bedenken anwenden, was bei Durchschnittsproben von Wichtigkeit ist. Der specielle Gang des Verfahrens ist folgender: Man löst 36 Grm. des Doppelsalzes in 120 C.-C. Wasser u. fügt darauf 3 Grm. des zu bestimmenden Eisens oder Stahls zu. Ist nach 15 Minuten unter häufigem Schwenken und nach gelindem Erhitzen zum Schlusse alles gelöst, so filtrirt man durch ein Röhrchen mit einem Asbestfilter und wäscht sorgfältig aus. Da manchmal die Lösung so neutral ist, dass sich an der Oberfläche eine zarte Haut von Eisenoxyd bildet, so muss man durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure dieses wieder in Lösung bringen. Sollte sich beim Filtriren etwas basisches Kupferchlorid auf dem Filter abscheiden, so wird es durch Waschen mit der Lösung des Doppelsalzes wieder entfernt.

Ob Kohle durch das Filter gegangen, erkennt man leicht, wenn man das Filtrat mit starker Salzsäure versetzt und dann verdünnt. Die Kohlepartikelchen werden dann deutlich sichtbar. Der so erhaltene kohlige Rückstand wird nun nach Ullgreen's Methode in Kohlensäure verwandelt u. als solche bestimmt. Man bringt das Filterröhrchen mit dem feuchten Niederschlage direct in eine Gasentwickelungsflasche, welche mit einem durch Hahn verschliessbaren Trichterrohre versehen

ist, setzt 3 Grm. Chromsäure in 10 C.-C. Wasser gelöst zu, verbindet die Entwickelungsflasche mit einer Schwefelsäure-Trockenflasche, einem Chlorcalciumrohre, einem Kaliapparate u. einem kleinen Kalirohre und giesst dann conc. Schwefelsäure durch die Trichterröhre. Die entweichende Kohlensäure wird im Kaliapparate aufgefangen u. gewogen. Ist das zu untersuchende Eisen oder Stahl arm an Silicium, so kann man auch, statt ULLGREEN's Methode anzuwenden, den Kohlenstoff auf einem gewogenen Filter sammeln, trocknen, wägen und nachher im Platintiegel verbrennen. (Engin. and Min. J. 1877. 169; Pol. J. **225**. 369.)

Ueber den Schwefelsäuregehalt des Weines, von J. NESSLER. Die Bestandtheile des echten Weines (Weingeist, Zucker, Weinstein, Glycerin, Bernsteinsäure und Aetherarten) kommen im Handel hinreichend billig vor, um bei der Fabrication künstlicher Weine verwendet zu werden. Durch die quantitative Bestimmung dieser Stoffe kann man also den künstlichen vom echten Weine nur dann unterscheiden, wenn bei ersterem zu grosse Mengen derselben verwendet wurden. Anders ist es mit jenen Säuren, welche vorzugsweise den sauren Geschmack des Weines bedingen. Vf. hat immer nur ausnahmsweise kleine Mengen freier Weinsäure, aber nie Citronensäure im echten Weine gefunden. In neuerer Zeit sind mehrere Weinfabrikanten mit Recht streng bestraft worden, weil sie Schwefelsäure verwendeten. Es ist jedoch nicht gerechtfertigt, eine starke Trübung im Weine mit Chlorbarium schon als Nachweis einer Verfälschung mit Schwefelsäure anzusehen, da Most und Wein immer schon eine gewisse Menge Schwefelsäure enthalten. Ferner werden in Südfrankreich, Spanien und Griechenland die Trauben mit Gyps bestreut und wird so Schwefelsäure in den Wein gebracht; auch durch das Einbrennen der Fässer mit Schwefel wird der Wein schwefelsäurehaltig. Vf. hat in reinen badischen Weinen 0,03 bis 0,06 p. c., bei einem sogar 0,15 p. c. Schwefelsäure, in drei echten französischen Rothweinen 0,096, 0,108 und 0,116 p. c. gefunden. Der Zusatz von Schwefelsäure zum Weine kann entweder unmittelbar Statt finden, um die nöthige Säure im Weine zu erhalten, oder aber sie kann in dem künstlichen Farbstoffe enthalten sein, der zum Färben des Weines verwendet wurde. Die Schwefelsäure, die in dem einen oder anderen Falle in den Wein gelangt, ist nicht, oder bei den Farben zum kleinsten Theile, an Basen gebunden. Wenn sie sich nun auch zum Theil mit den im Weine enthaltenen Basen verbindet, so wird es doch neben der Bestimmung der Gesammtmenge Schwefelsäure vor Allem wichtig sein, festzustellen, ob und in welcher Menge sie als freie Säure im Weine enthalten ist. Im echten Weine ist bis jetzt noch niemals freie Schwefelsäure nachgewiesen, die Möglichkeit eines solchen Vorkommens ist jedoch zuzugeben. Löst man 5 Thle. schwefelsaures Kali und 4 Thle. Weinsäure in 1000 Thln. Wasser und setzt 120 Thle. Weingeist zu, so scheidet sich Weinstein ab u. es entsteht freie Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali. Eine gleiche Umsetzung kann auch während und nach der Gährung eines Traubensaftes Statt finden, wenn derselbe Weinsäure und Kaliumsulphat enthielt.

Zur Nachweisung freier Schwefelsäure wird der Wein meist eingedampft, dann mit Weingeist gemischt, das Filtrat abgedampft und im Reste die Schwefelsäure bestimmt. Diese Methode ist, wie Vf. zeigt, falsch; er empfiehlt zum qualitativen Nachweise folgendes Verfahren: 30 bis 40 Cmtr. lange Streifen weisses Filtrirpapier werden senkrecht in der Weise aufgehängt, dass das untere Ende in die zu untersuchende Flüssigkeit taucht. Letztere steigt jetzt in dem Papiere in die Höhe; da die freie Schwefelsäure nicht austrocknet, so concentrirt sie sich an der oberen Grenze, bis zu welcher die Flüssigkeit aufsteigt. Nach 24 Stunden wird der Papierstreifen getrocknet und bis, aber nicht über 100° erwärmt. An der Stelle, bis an welche die Flüssigkeit aufgestiegen ist, wird jetzt bei Vorhandensein von freier Schwefelsäure das Paqier braun oder schwarz u. oft ganz brüchig. Durch kleine Mengen Zucker wird die Reaction viel empfindlicher, so dass sie bei einem Wasser mit 0,02 p. c. Schwefelsäure und 0,1 p. c. Zucker noch deutlich zu erkennen ist. Bei einem Zuckergehalte von über 0,5 wird die Reaction wieder weniger empfindlich; sie war bei 1 und 2 p. c. Zucker erst bei 0,04 bis 0,08 p. c. Schwefelsäure sicher zu erkennen. Einem Weine, der keinen Zucker enthält, ist etwa 0,2 p. c. von diesem zuzusetzen.

Wenn durch dieses Verfahren auch festgestellt werden kann, ob freie Schwefelsäure überhaupt und ob sie in grösserer oder kleinerer Menge im Weine vorhanden ist, so dürfte doch bei gerichtlichen Untersuchungen durchaus nöthig sein, die vorhandenen Basen nach ihrer Sättigungsfähigkeit und die vorhandene Schwefelsäure quantitativ zu bestimmen, um hieraus richtige Schlüsse ziehen zu können. (C.-Bl. f. Agriculturchemie 1. 229; Pol. J. **225**. 518.)

Leim oder Schleimalgen im Trinkwasser, von H. HAGER. Nach KÄMMERER (S. 24) wäre das Vorkommen des Leimes im Grundwasser nicht mehr zu bezweifeln: Er schliesst dies aus dem Verhalten des Tannins zu dem Wasser. Im Jahre 1866, zu einer Zeit, in welcher die asiatische Cholera in Berlin herrschte und Vf. gerade in einer Gegend dieser Stadt wohnte, wo sie am schrecklichsten wüthete, hatte er Veranlassung, das Brunnenwasser dieser Gegend zu untersuchen. Er fand, dass ein schlechtes Trinkwasser unschädlich und trinkbar zu machen, am bequemsten und einfachsten durch Zusatz einer Tanninlösung (Tinctura Tannini Hageri, bestehend aus 2 Thln. Tannin, 1 Thl. Zucker, 3 Thln. Wasser und 5 Thln. Weingeist) erreicht werde. Das Wasser des Brunnens auf dem Hofe, alte Jacobstrasse 13, dessen Wasser er ganz besondere Aufmerksamkeit zuwendete, in dessen Nähe früher auch ein Kirchhof gewesen sein soll, war selten völlig klar, enthielt reichlich Ammon, Kalksalze und Nitrite und gab nach Zusatz von Tannin oft erst nach 10 bis

15 Minuten flockige Niederschläge, welche nicht immer ein gleiches Volumen einnahmen. Dies war auffallend und Vf. suchte dem Grunde dieses Verhaltens nachzuforschen. Das am frühen Morgen geschöpfte Wasser ergab fast jedesmal mit Tannin versetzt, sofort einen starken Niederschlag, welcher gesammelt und mit Aetherweingeist behandelt eine Lösung gab, die beim Stehen einen schleimigen flockigen Bodensatz fallen liess, welcher nur Spuren Kalkerde enthielt und getrocknet beim Verkohlen sein animalisches Wesen, aber doch nie das des Leimes erkennen liess. Das am Nachmittage frisch geschöpfte Wasser (nachdem also der Brunnen von den zahlreichen Bewohnern des Hauses viel benutzt war) zeigte sich gegen Tannin Anfangs kaum empfindlich, wohl aber nachdem es einige Stunden gestanden hatte, oder das mit der Tanninlösung versetzte Wasser trübte sich im Laufe einer Stunde und bot nach zwei Stunden einen reichlichen, doch nie so voluminösen Niederschlag als das einige Stunden gestandene Wasser. Die Annahme, dass der Tanninniederschlag den im Wasser vorhandenen Algen sein Entstehen verdanke, dass die Reste der abgestorbenen oder absterbenden Algen überhaupt zunächst durch Tannin gefällt, die lebenden Algen durch Tannin getödtet und dann erst gefällt werden, dass endlich die Entstehung mancher Algen und das Absterben derselben nur einen Zeitraum von wenigen Stunden beanspruchen könne, gab eine ausreichende Erklärung für das Verhalten des zu verschiedenen Zeiten geschöpften, kürzere oder längere Zeit gestandenen Wassers. Verhehlen will Vf. keinenfalls, dass auch er Anfangs an einen Leimgehalt des Wassers dachte, dass er aber sehr bald aus dem vorbemerkten Verhalten des Wassers gegen Tanninlösung davon abging. Später erst konnte Vf. an die Bestimmung der Algen gehen und das Mikroskop zeigte bald, dass die oben erwähnten Annahmen ganz richtige waren. Das am frühen Morgen geschöpfte Wasser war reich an todten und lebenden Algen, das am Nachmittag geschöpfte enthielt nur wenige, sie bildeten sich aber in Zeit von einigen Stunden in unendlicher Menge. Die Art der Algen war nicht ein und dieselbe. Einige zeigten eine elliptische Form (Gloeothece und Aphanothece), andere, und die meisten, gehörten den Oscillarien (Vibrionen) an. Auf die vorstehenden Beobachtungen basirte Vf. die in der Pharm. Centralh. 1871. 376 angebene „Prüfung des Trinkwassers durch den Nichtchemiker" und zwar mittels Tanninlösung. In diesem Jahre untersuchte er zu demselben Zwecke andere Brunnenwässer aus den Höfen der Köpnickerstrasse entnommen und besonders unter Rücksicht auf die Disposition zur Algenbildung. Hier fand er, dass diese Disposition besonders dann im stärksten Maasse vorhanden ist, jemehr das Wasser organische (extractive) Substanz enthält, und dass ein Wasser, welches in seinem Verdampfungsrückstande kaum Spuren organischer Materie ergab, bis zu zwei Tagen im leicht bedecktem Glase an einem kühlen Orte stehen konnte, ehe die Algenbildung vor sich ging. (Pharm. Centralh. **18**. 294.)

Zur Kenntniss des Spektrums, von Becquerel. Vf. hat in den phosphorescirenden Körpern, vorerst in den Sulphiden der Erdalkalien, ganz besonders aber in manchen Arten hexagonaler Blende ein Mittel gefunden, um die Existenz eines diesseits vom Roth gelegenen Theiles des Spektrums, welche bisher nur aus dem calorischen Effecte gefolgert wurde, auch sichtbar zu machen. Wenn nämlich auf einer mit der betreffenden Substanz bedeckten Fläche durch den violetten und ultravioletten Theil des Spektrums Phosphorescenz hervorgerufen war, so konnte dieselbe durch nachfolgende Projection des diesseits vom Roth gelegenen Theiles nach derselben Stelle hin wieder gelöscht werden, wobei dieses Löschen jedoch nicht gleichmässig, sondern in eigentlichen Spectralstreifen und Spectrallinien, also mit local verschiedener Intensität erfolgt. (Ann. Chim. Phys. [5] **10**. 5; Arch. Pharm. [3] **11**. 76.)

Das Osmoseverfahren bei der Zuckerfabrication; von Mathée und Scheibler. Die Gewinnung des in der Melasse noch enthaltenen krystallisirbaren Zuckers suchen die Vff. durch Dialyse zu bewirken. Der Apparat erinnert in seiner ganz allgemeinen Form an die Filterpressen die bei der Zuckerfabrication zur Trennung des Saftes von Scheideschlamm gebraucht werden. Eine grosse Reihe von Holzrahmen, wo zwischen je zwei das Pergamentpapier zu liegen kommt, werden auf geeignete Weise zusammengehalten. In den Rahmen sind Oeffnungen, welche dem Wasser und der Melasse separat den Eingang und den Austritt gestalten und zwar so, dass Wasser und Melasse in die abwechselnden Räume strömen können. Um nun die Melasse zu dialysiren, wird dieselbe mit Wasser verdünnt und man lässt nun die verdünnte Melasse mit Wasser zugleich in den Apparat fliessen, indem man das Einfliessen so regulirt, dass sich die Melasse- und Wasserkannen gleichzeitig füllen. Wenn der Apparat etwa 24 Stunden gegangen ist, muss er gereinigt werden, zugleich ist durch eine einfache Vorrichtung dafür gesorgt, dass man die Pergamentblätter vollständig ausnutzen kann. (Bresl. Gewerbebl. 1877. 102; Pol. Notizbl. **32**. 241.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 44. Chemisches 31. October 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

P. M. Schmidt, Ueber die *innere Reibung fester Körper*. (Ann. d. Phys. und Chem. [N. F.] **2**. 48.)

G. Ciamician, Ueber das *Tönen der Luft in Röhren*. (Ibid. 133.)

A. Kundt, Zur Erklärung der Versuche Dufour's und Merget's über die *Diffusion der Dämpfe*. (Ibid. 17.)

A. Oberbeck, Ueber *discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen*. (Ibid. 1.)

A. Johannisjanz, Ueber die *Diffusion der Flüssigkeiten*. (Ibid. 24.)

R. Clausius, Ueber eine von Fait in der *mechanischen Wärmetheorie* angewandte Schlussweise. (Ibid. 130.)

R. Clausius, Erwiderung auf die von Zöllner gegen des Vfs. *elektrodynamische Betrachtungen* erhobenen Einwände. (Ibid. 118.)

W. Hankel, Ueber die *Photoelektricität des Flussspathes*. (Ibid. 66.)

E. Hoppe, Ueber den *Leitungswiderstand von Flammen gegen den galvanischen Strom*. (Ibid. 83.)

Fr. Exner, Weitere Versuche über die *galvanische Ausdehnung*. (Ibid. 100.)

J. Moser, Die *Spectren der salpetrigen und der Untersalpetersäure*. (Ibid. 139.)

W. Clayden und **Ch. T. Heywon**, Ueber das *Spektrum des Indiums*. (Phil. Magaz. [5] **2**. 387; Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **1**. 90; Ztschr. anal. Chem. **16**. 473.)

Alluard, Ueber ein *neues Condensationshygrometer*. Dasselbe unterscheidet sich von den gebräuchlichen Instrumenten dieser Art dadurch, dass die Fläche, auf welche sich der Thau niederschlägt, aus einer ebenen hoch polirten vergoldeten Silber- oder Messingplatte besteht und dass letztere durch eine vergoldete Silber- oder Messingplatte eingerahmt ist, welche während der Beobachtung nicht abgekühlt wird und deshalb ihren Glanz fortwährend behält. Hieraus folgt, dass der Moment, in welchem sich der Thau bildet, mit grosser Genauigkeit beobachtet werden kann u. in der That mit dem, bei welchem er verschwindet, fast völlig übereinstimmt. Die Abkühlung wird durch Verdampfen von Aether bewirkt. Der Apparat hat die Gestalt eines quadratischen Prismas, ist 8 Cmtr. hoch und die Seitenlänge seiner Grundfläche beträgt 18 Mmtr. Drei enge kupferne Röhren gehen durch den Deckel: die erstere reicht bis auf Boden, die beiden anderen, von welchen die eine mit einem Trichter zum Einfüllen des Aethers versehen ist, endigen dicht unter der Decke. Zwei kleine Fenster gestatten die Agitation des Aethers zu beobachten und danach den Luftstrom, durch welchen man die Verdampfung bewirkt, zu regeln. Am besten empfiehlt sich hierzu ein Aspirator. Endlich ist noch ein empfindliches Thermometer angebracht, dessen Kugel in das Gefäss hineinreicht, um die Temperatur der abgekühlten Fläche anzugeben. Ein zweites Thermometer steht ausserhalb in der Nähe des Apparates und giebt die Lufttemperatur an. Der Gebrauch dieses Apparates ist sehr einfach. (C. r. **85**. 568.)

Kohlrausch, Ueber eine Methode, *Spectra zu verbreitern*. Vf. empfiehlt an Stelle vieler oder stark dispergirender Prismen den Reflex an Cylinderspiegeln anzuwenden, deren

Axen der brechenden Kante des Prismas parallel stehen. Diese Methode wird überall da von grossem Nutzen sein, wo man wegen der intensiven Färbung des Stoffes nur Prismen mit sehr spitzem Winkel anwenden darf. (Pogg. Ann. **153.** 147; Ztschr. anal. Chem. **16.** 464.)

Ad. Hilger, Ein *neues geradsichtiges Spektroskop.* Dieses Instrument hat vor anderen ähnlicher Art einige wesentliche Vorzüge, indem es einestheils eine bedeutend grössere Zerstreuungskraft besitzt und anderentheils auch das ganze Spektrum vom Roth bis zum äussersten Violet mit einem Blicke übersehen lässt. Dabei erscheinen die Linien u. Liniengruppen bei richtiger Einstellung des Oculars sämmtlich äusserst scharf, und das ganze Spektrum besitzt eine grosse Lichtstärke. Vf. erreicht diese Vorzüge einestheils durch Hinzufügen eines achromatischen Oculars zwischen Prisma und Auge, anderentheils durch eine Cylinderlinse zwischen Spalt und Prisma an der Stelle der gewöhnlichen sphärischen Collimatorlinse. Diese Linse, deren Cylinderaxe der brechenden Kante des Prismas parallel ist, bewirkt nicht blos eine scharfe Begrenzung des Spektrums nach unten und oben, sondern verbreitet auch eine Fülle von Licht über das ganze Spektrum. Adam Hilger in London (192 Tottenham Court Road) liefert diese Taschenspektroskope in 2 Grössen. Das grössere Instrument ist 22 Cmtr. lang und kostet in elegantem Messingetui 40 Mark, das kleinere ist nur 4 Cmtr. lang und kostet 35 Mark (Beibl. z den Ann. d. Phys. u. Chem. **1.** 124.)

M. Süss, Einfacher *Gasentwickelungsapparat.* Derselbe besteht aus einer langhalsigen im Bauche tubulirten Retortenvorlage von 300—500 C.-C. Inhalt. In dem Halse ist mit Hülfe einer hohlcylindrischen Korkscheibe ein Platinsieb senkrecht zur Axe angebracht und auf dieses die zur Gasentwickelung nöthige Substanz (Zink, Schwefeleisen, Marmor etc.) gebracht. Die obere Oeffnung wird verschlossen u. in den Bauch die Säure gegossen. In der Tubulatur befindet sich das Gasableitungsrohr. Der Apparat steht in einer halbkugelförmigen becherartigen Unterlage, wenn er nicht gebraucht wird, aufrecht und wird, sobald er in Thätigkeit gesetzt werden soll, entsprechend geneigt, damit die Säure in den Hals fliesst. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 457.)

W. Hempel, Ueber einen *Gasofen als Ersatz des Gebläses bei analytischen Operationen.* Vf. beschreibt einen kleinen aus zwei übereinander geschobenen Thonmänteln und einem Thondeckel bestehenden Apparat, in welchen man den Schmelztiegel setzt und der durch einen einfachen Bunsen'schen Gasbrenner erhitzt wird. Hierin lassen sich leicht einige 50 Grm. Silber in kurzer Zeit schmelzen. Angefertigt wird der Apparat durch Jul. Schober, Fabrik chemischer und physikal. Apparate, Berlin, Adalbertstr. 35, zu dem Preise von 2 Mk. 50 Pf. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 454.)

Draper, Entdeckung von *Sauerstoff in der Sonne* und *neue Theorie des Sonnenspectrums.* (C. r. **85.** 613.)

H. W. Vogel, Spektroskopische Notizen: 1. Ein *Universalstativ* für die Benutzung des Taschenspektroskops. 2. Ueber die *Untersuchung von Himbeersaft.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1428.)

2. Allgemeine Chemie.

F. D. Brown, Ueber die *physikalischen Eigenschaften von Homologen und Isomeren.* Vf. beabsichtigt mehrere Alkohole der $\Theta_n H_{2n+1} \Theta H$-Reihe in Bezug auf Expansion, Dampfspannung, specifische und latente Wärme, Refractionsindex etc. derart zu untersuchen, wie dies für die Methyl- und Aethylalkohole durch eine Anzahl von Forschern geschehen ist. Der erste Theil handelt von der Dichte, Ausdehnung und Dampfspannung der Jodide des Propyls und Isopropyls. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1604.)

M. M. P. Muir, Ueber *chemische Classification.* (Philos. Magaz. [5] **4.** 81. 187.)

F. D. Brown, Die *physikalischen Eigenschaften der Homologen und Isomeren.* (Proc. Roy. Soc. **26.** 238; Beibl. z. Ann. Chem. Phys. **1.** 506.)

Jul. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen.* 25. Ueber *Magnesium, Calcium, Strontium und Barium.* Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende: 1. Die *numerischen Resultate.* In den folgenden Tabellen hat Vf. die errungenen Resultate bezüglich der Bildungswärme verschiedener Verbindungen des Magnesiums, Calciums, Strontiums u. Bariums, sowie die Wärmetönung mehrerer Processe, in welchen diese Metalle oder ihre Verbindungen auftreten, zusammengestellt. Mehrere der Werthe für Barium, nämlich diejenigen, in welchen das Metall als solches reagirt, sind unter der Voraussetzung berechnet, dass die Bildungswärme des Bariumhydrates 148000° ist, und dass demnach für diese Werthe noch eine Unsicherheit vorhanden ist.

Tafel I.

Reaction	Magnesium R = Mg	Calcium R = Ca	Strontium R = Sr	Barium R = Ba
(R, O)	145860c	131360c	130980c	130380c
$(R.O, H_2O)$	148960	146460	148180	148000
(R, O, Aq)	—	149460	157780	158260
(R, O_2, N_2, O_4)	—	207210	223830	229720
(R, O_2, SO_2)	232310	248970	259820	266490
(R, Cl_2)	151010	170230	184550	194250
(R, Br_2)	—	141250	157700	169460
(R, J_2)	—	107650	—	—
$(R.Cl_2, 6H_2O)$	183980	191980	203190	—
$(R, Br_2, 6H_2O)$	—	166850	181010	—
$(R, Cl_2, 2H_2O)$	—	—	—	201250
$(R, Br_2, 2H_2O)$	—	—	—	178570
(RCl_2, Aq)	35920	17410	11140	2070
(RBr_2, Aq)	—	24510	16110	4980
(RJ_2, Aq)	—	27690	—	—
(R, Cl_2, Aq)	186920	187640	195690	196320
(R, Br_2, Aq)	165050	165760	173810	174440
(R, J_2, Aq)	134630	135340	143390	144020
$(RCl_2, 6H_2O)$	32970	21750	18640	—
$(RBr_2, 6H_2O)$	—	25600	23310	—
$(RCl_2, 2H_2O)$	—	—	—	7000
$(RBr_2, 2H_2O)$	—	—	—	9110
$(RO_2H_2Aq, 2HClAq)$	27690	27900	27630	27780
(RO_2H_2Aq, SO_3Aq)	31220	31140	30710	36900

Der letzte Werth 36900c enthält die Neutralisationswärme des Bariumsulphates mit der Präcipitationswärme des Salzes vermehrt, weil dieses sich bei der Neutralisation aus der Flüssigkeit niederschlägt. Bezüglich der Neutralisationswärme anderer Säuren, als Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verweisen wir auf die in der Abhandlung mitgetheilten Werthe. Die Lösungswärme der wasserfreien Haloidverbindungen ist in die Tafel I hineingestellt, diejenige der wasserhaltigen Haloidverbindungen und verschiedener Salze dieser Metalle, wie sie aus den Untersuchungen hervorgehen sind unten zusammengestellt.

Tafel II.

Formel	Wassermenge	Lösungswärme	Formel	Wassermenge	Lösungswärme
$MgCl_2.6H_2O$	400 Mol.	+ 2950c	$SrN_2O_6.4H_2O$	400 Mol.	—12290c
$CaCl_2.6H_2O$	400	— 4340	CaN_2O_6	400	+ 3950
$SrCl_2.6H_2O$	400	— 7500	SrN_2O_6	400	— 4620
$BaCl_2.2H_2O$	400	— 4930	BaN_2O_6	400	— 9400
$CaBr_2.6H_2O$	450	— 1090	$MgSO_4.7H_2O$	400	— 3910
$SrBr_2.6H_2O$	400	— 7200	$CaSO_4.2H_2O$	—	— 600
$BaBr_2.2H_2O$	400	— 4130	$SrSO_4$	—	—
$MgN_2O_6.6H_2O$	400	— 4220	$BaSO_4$	—	— 5580
$CaN_2O_6.4H_2O$	400	— 7250			

(J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 97; vom Vf. mitgetheilt.)

3. Anorganische Chemie.

G. W. Waine, Ueber die *Zusammensetzung des phosphorsauren Eisens.* Es scheint allgemein angenommen zu werden, dass der Niederschlag, welcher durch Einwirkung von Eisenchlorid auf gewöhnliches phosphorsaures Natrium entsteht, von wechselnder Zusam-

mensetzung ist, je nachdem das eine oder das andere Salz im Ueberschusse war. Um diese Ansicht auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde reines krystallisirtes Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, dargestellt, indem man Eisenspähne in Chlor erhitzte. Hierbei bildet sich immer etwas Eisenchlorür. Die Chlorirung kann leicht bis zu Ende geführt werden, wenn man die Krystalle des Chlorids in einen mit Chlor gefüllten Ballon bringt und dem Lichte aussetzt. Es wurden nun titrirte Lösungen von diesem Chlorid und gewöhnlichem phosphors. Natrium (Na_2HPO_4) dargestellt und dieselben miteinander derart gemischt, dass man entweder das Eisenchlorid zu dem überschüssigen Phosphat oder umgekehrt das Phosphat zum Eisenchlorid setzte. Die Niederschläge konnten durch Decantation nicht gewaschen werden, denn sie setzten sich schwierig ab. Da sie auch leicht durch die Poren des Filters gingen, so trennte man sie durch Dialyse mittels Pergamentpapier. Man brachte die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit in den Dialysator und liess denselben auf einer grossen Menge destillirtem Wassers schwimmen, welches nach 1 oder 2 Tagen erneuert wurde. Nach völliger Entfernung der löslichen Salze wurden die Niederschläge getrocknet und geglüht. Um ihre Zusammensetzung zu bestimmen, löste man sie in Salzsäure, reducirte das Eisen durch Natriumsulphit und titrirte durch übermangans. Kalium. Der Niederschlag, welcher durch Zusatz des Eisenchlorids zu überschüssigem Phosphat erhalten war, enthielt im Mittel 38,01 p. c. und der auf umgekehrtem Wege erzeugte 38,63 p. c. Eisen. Daraus berechnet sich für 1 Mol PO_4 (= 95) im ersten Falle 1,04 und im zweiten Falle 1,06 Eisen, wonach die Formel $FePO_4$ wahrscheinlich wird. Die Analyse der beiden Niederschläge wurde auch noch dadurch ausgeführt, dass man die salzs. Lösung mit Citronensäure versetzte und die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat bestimmte. Man erhielt für 1 Atom (56) Eisen im ersteren Falle 1,004 und 0,97 Mol., im zweiten Falle 0,91 und 0,95 Mol. PO_4. Wurde der Niederschlag des Eisenphosphates nicht geglüht, sondern im Exsiccator bis zum constanten Gewichte getrocknet, so ergab sich ein Gehalt von 2,65 Mol. Wasser für 1 Atom Eisen; dieses Wasser konnte bei 250° nicht vollständig verjagt werden. Der getrocknete Niederschlag scheint hiernach die Formel $2FePO_4,5H_2O$ zu haben. — Da hiernach die constante Zusammensetzung des Eisenphosphates unter den genannten Umständen dargethan war, so versuchte Vf. eine Methode zur *volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure* darauf zu gründen, indem er die Lösung, welche die Phosphorsäure enthielt, mit Jodkaliumstärke versetzte und dann eine titrirte Lösung von Eisenchlorid hinzufügte. Doch ergab sich, dass die Jodkaliumstärke gegen Eisenchlorid nicht so empfindlich ist, wie gegen Chlor, indem Jodkalium und Eisenchlorid in einer Lösung mehrere Minuten lang nebeneinander bestehen können. Als er Rhodankalium zum Indicator für das Eisenchlorid wählte ergab sich, dass die Empfindlichkeit der Reaction durch Essigsäure bedeutend beeinträchtigt wird, eine Bedingung, welche nicht selten bei der Bestimmung der Phosphorsäure für praktische Zwecke angewendet werden muss. (Chem. N. **36.** 132.)

S. P. Sharples, Ueber das *Scheele'sche Grün*. Vf. macht auf einen Irrthum aufmerksam, der sich in den Lehrbüchern über die Lösung des arsenigs. Kupferoxydes in Ammoniak findet, wonach dieselbe farblos sein soll (vgl. Otto, Anorganische Chemie **3.** 557; Handwörterbuch **2.** 1; 300). Dies ist vielleicht auf eine missverstandene Aeusserung von Berzelius zurückzuführen, welcher, nachdem er die Darstellung des Scheele'schen Grüns aus arseniger Säure und Kupfercarbonat beschrieben hat, sagt: „Eine neutrale Verbindung wird erhalten, wenn man schwefligs. Kupferoxyd durch arsenigs. Kali fällt. Der Niederschlag ist grün. Wenn das Alkali im Ueberschusse ist, so ist die Farbe sehr glänzend; aber die Verbindung zersetzt sich nach einiger Zeit, wird dunkelbraun und enthält dann arsenigs. Kupferoxyd und arsenigs. Kupferoxydul. Dieses Salz löst sich durch Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sehr wahrscheinlich arsens. Kupferoxydul enthält". Unter „dieses Salz" ist offenbar nicht die grüne, sondern die braune Verbindung gemeint, was sich aus zahlreichen Versuchen des Vf's. und auch aus einer Stelle in Rose's Handbuch **1.** 370 ergiebt: „In einem Ueberschusse von Ammoniak und auch von Kalihydrat ist dieser Niederschlag (das Scheele'sche Grün) auflöslich; die Auflösung hat in beiden Fällen eine fast gleiche blaue Farbe. Aus der blauen Auflösung in Kalihydrat sondert sich beim Stehen rothbraunes Kupferoxydul ab; die Flüssigkeit wird farblos und enthält arsenigsaures Kali. Die blaue Auflösung in Ammoniak bleibt aber auch nach längerer Zeit unverändert". Vf. fügt hinzu, dass das Scheele'sche Grün auch durch längeres Kochen seiner ammoniakalischen Lösung nicht zersetzt wird. (Chem N. **36.** 132.)

J. M. Merrick, Ueber *Kobaltammoniumchlorür*. Dieses Salz konnte nicht erhalten werden durch freiwilliges Verdunsten einer gemischten Lösung von Kobaltchlorür und Chlorammonium. Man erhielt vielmehr ein krystallinisches Gemenge beider Salze. (Chem. N. **36.** 115.)

S. Kern, Neue Untersuchungen über das *Davyum*. Seinen früheren Mittheilungen (S. 562) fügt Vf. jetzt Folgendes hinzu. 0,27 Grm. Davyum wurden in Königswasser gelöst und mit der dadurch erhaltenen Lösung von Davyumchlorid die folgenden Reactionen angestellt. Kalilauge giebt einen hellcitronengelben Niederschlag, welcher leicht in Säuren,

auch in conc. Essigsäure löslich ist. Davyumhydrat, in Salpetersäure gelöst, hinterlässt beim Abdampfen eine braune Masse von Davyumnitrat; dieses verwandelt sich durch Glühen in ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich Davyummonoxyd. Eine saure Lösung von Davyumchlorid giebt mit gelbem Blutlaugensalze einen braunen Niederschlag. Cyankalium löst das Davyumchlorid leicht auf; die Lösung giebt beim Abdampfen Prismen von Kalium-Davyumcyanid. In diesem Doppelsalze kann das Kalium durch verschiedene andere Metalle ersetzt werden. Leitet man durch die Lösung eines solchen Salzes Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Davyumcyanwasserstoffsäure in Form eines rothen krystallinischen Niederschlages aus, welcher durch gelindes Erhitzen zersetzt wird. Schwefelwasserstoff giebt mit sauren Davyumlösungen einen braunen Niederschlag von Davyumsulphid, welches beim Trocknen schwarz wird und sich leicht in Schwefelalkalien, wahrscheinlich unter Entstehung eines Sulphosalzes löst. Wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt, giebt das Davyumchlorid mit Schwefelcyankalium eine rothe Färbung. Mehrere andere Metalle geben die gleiche Reaction und da es von Interesse war zu zeigen, dass diese Reaction des Davyums nicht identisch mit jenen anderen ist, so wurde die Einwirkung des Schwefelcyankaliums genauer untersucht. Durch eine sorgfältige qualitative Analyse wurde die Abwesenheit des Eisens sowie aller übrigen Metalle festgestellt. Die sorgfältig bereitete Lösung des Chlorids gab trotzdem die charakteristische rothe Färbung, und als man eine heisse conc. Lösung von Davyumchlorid mit Sulphocyankalium versetzte, so entstand ein reichlicher rother Niederschlag, welcher über Schwefelsäure getrocknet schöne Krystalle von Davyumsulphocyanid gab; wird dieselbe Verbindung rasch im Sandbade getrocknet, so geht sie in eine schwarze Masse über, welche mit jenen Krystallen die gleiche Zusammensetzung hat. Das Davyumsulphocyanid besteht also in zwei Modificationen. — Das Davyumchlorid ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Es krystallisirt, zieht nur wenig Feuchtigkeit aus der Luft an und hält sich lange Zeit an freier Luft ohne zu zerfliessen. Vor dem Löthrohre erhitzt geht es in das Monoxyd über, welches nur in Königswasser löslich ist. Aehnlich dem Platinchlorid giebt auch das Davyumchlorid Doppelchloride mit Kalium, Thallium und Ammonium in Form dunkelrother, in Wasser unlöslicher, in absolutem Alkohol leicht löslicher Krystalle. Das Natriumdoppelchlorid ist fast unlöslich in Wasser und Alkohol (Alkohol löst: bei 0° 0,05, bei 20° 0,08, bei 40° 0,10, bei 70° 0,07, bei 100° 0,06; Wasser: bei 0° 0,09, bei 20° 0,11, bei 40° 0,14, bei 70° 0,10, bei 100° 0,08). Dies ist insofern charakteristisch, als die Natriumdoppelchloride der Platingruppe sonst in Wasser leicht löslich sind. Das Davyumchlorid scheint die einzig beständige Verbindung des Davyums mit Chlor zu sein. Davyumsulphat wird durch Erhitzen des Metalles mit Schwefelsäure erhalten; es bildet ein gelblich rothes, in Wasser fast unlösliches Pulver. Das spec. Gew. des Davyums wurde bei 24° im Mittel von drei Versuchen = 9,389 gefunden. Dies stimmt gut mit der früher erhaltenen Zahl (9,385 bei 25°) überein. — Vf. theilt mit, dass Alexejeff mit der Bestimmung des Atomgewichtes des neuen Metalles beschäftigt ist. Einige vorläufige Versuche haben gezeigt, dass dies nicht, wie früher (a. a. O.) vermuthet wurde, gleich 100, sondern nahezu 154 ist. Die Platinerze enthalten nicht mehr als 0,035 bis 0,045 p. c. Davyum. (Chem. N. **36**. 114.)

W. Hampe, *Atomgewicht des Kupfers.* Vf. berichtigt einen Rechenfehler in einer vor 3 Jahren gegebenen Mittheilung über das Atomgewicht des Kupfers, wonach sich dasselbe auf Wasserstoff bezogen gleich 63,172 ergiebt. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 458.)

4. Organische Chemie.

T. A. Edison, *Notizen aus dem Laboratorium.* 1. *Hartgummi*, wenn es einige Wochen im Benzol liegt, wird weich wie Leder. 2. *Chloralhydratdampf* ist ein *Lösungsmittel für Cellulose.* Vf. fand Korke auf Flaschen, welche Krystalle von Chlorhydrat enthielten, bis zu $^1/_4$ Zoll tief angefressen und in eine schwarze halbflüssige Substanz verwandelt. Seidenpapier in eine Flasche gebracht, welche Krystalle von Chloralhydrat enthielt, wurde theilweise gelöst. — 3. *Copal*, welcher bekanntlich sehr schwer löslich ist, löst sich leicht in Anilinöl. — 4. *Natriumhyposulphit* ist in beträchtlichen Mengen in Terpentinöl löslich. Die Krystalle schmelzen, wenn sie einige Wochen darin liegen, zu einer Flüssigkeit und verschwinden beim Umschütteln darin. Der Gruch des Terpentinöls ist dann fast verschwunden. — 5. *Bienenwachs* in Stücken wird von Joddampf nach einigen Monaten stark durchdrungen. — 6. *Schwefelkohlenstoff* geht mit der doppelten Menge von Kalihydrat in Stücken gemischt, wenn es mehrere Monate lang in einem geschlossenen Gefässe aufbewahrt wird, in eine intensiv rothe, syrupdicke Flüssigkeit über, welche kaum noch Spuren von freiem Schwefelkohlenstoff enthält. (Amer. Chemist; Chem. N. **36**. 138.)

S. Cabot, *Einwirkung von Schwefel auf Pentan.* Reines Pentan wurde mit überschüssigem Schwefel am Rückflusskühler erhitzt. Nach 5—6 Stunden trat unter Schwefelwasserstoffentwickelung eine Farbenveränderung ein und durch fortgesetztes Erhitzen wurde eine beinahe vollständige Zersetzung des Pentans erreicht. Der Rückstand enthielt keine organische Schwefelverbindung. Nachdem das noch vorhandene Pentan abdestillirt war, hinter-

blieb ein fester Rückstand, welcher nach Extraction des überschüssigen Schwefels durch Schwefelkohlenstoff ein schwarzes Pulver hinterliess, das nichts anderes als Kohle war. Ein anderer Theil des Rückstandes wurde von dem Schwefel durch Destillation befreit und hinterliess ebenfalls Kohle. Hieraus folgt, dass das Pentan bei hoher Temperatur durch Schwefel in Schwefelwasserstoff und Kohlenstoff zersetzt wird. (Amer. Chemist; Chem. N. **36.** 114.)

Jousselin, Ueber das *Nitrosoguanidin*. Durch Ersetzung von H in dem Guanidin $CNH(NH_2)_3$ durch die Gruppe NO wurde das Nitrosoguanidin $CN(NO)(NH_2)_3 = CN_4H_4O$ erhalten. Dies gelang in folgender Weise. Essigs. Guanidin wurde in rauchender Salpetersäure gelöst und ein Strom salpetriger Säure hineingeleitet; nach kurzem Erhitzen überliess man die Mischung 24 Stunden lang der Abkühlung. Nach Ablauf dieser Zeit goss man sie in überschüssiges kaltes Wasser und erhielt einen aus verfilzten Krystallnadeln bestehenden Niederschlag, welcher ganz das Aussehen von Asbest hatte und leicht durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem gereinigt werden konnte. Diese Abscheidung durch Wasser kann nicht angewendet werden, wenn man zur Darstellung eine zu grosse Menge Salpetersäure benutzt hatte. Da nämlich das Nitrosoguanidin in verdünnter Säure löslich ist, so gelingt die Abscheidung nur theilweise; wird aber die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und durch kohlensaures Natrium neutralisirt, so erhält man beim Abdampfen reichliche Mengen derselben Krystalle. Das Nitrosoguanidin giebt, wenn man es nach der bekannten Methode von Liebermann mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Phenol erhitzt, die charakteristische Reaction der Nitrosokörper mit grosser Schärfe. Nach wenigen Augenblicken tritt die blaue Färbung in voller Intensität auf. Es ist leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, wenig löslich bei gewöhnlicher Temperatur, unlöslich in Aether u. Chloroform. In conc. warmer Salpetersäure löst es sich auf und scheidet sich beim Abkühlen in stark glänzenden Schuppen ab. Auch eine weniger concentrirte Säure löst in der Wärme eine ziemlich beträchtliche Menge davon auf und liefert beim Abkühlen grosse Krystalle, doch von weniger bestimmter Form. In Eisessig löst es sich beim Sieden und scheidet sich beim Abkühlen in kleinen körnigen Krystallen ab. Bei der Analyse wurden 62,18 p. c. N erhalten, während die Formel CH_4N_4O 63,63 und die des Guanidinnitrates 47,7 p. c. verlangt. Aus Mangel an Material war es dem Vf. nicht möglich, die Analyse zu wiederholen, um genauere Resultate zu erhalten. Setzt man das Nitrosoguanidin einer allmälig gesteigerten Wärme aus, so giebt es bei 220° Ammoniak ab und wird opak, ohne seine Form zu ändern; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es unter Entwickelung von Ammoniak und später von Cyanverbindungen und lässt einen gelben sehr beständigen Körper zurück, welcher aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte. In Kali löst sich das Nitrosoguanidin leicht auf und entwickelt beim Erwärmen damit Ammoniak. Setzt man einer verdünnten kalischen Lösung mit Vorsicht kleine Mengen Zinkstaub zu, so tritt nach einiger Zeit eine intensiv purpurrothe Färbung auf, welche nach einigen Stunden wieder vergeht. (C. r. **85.** 518.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

O. Nasse, *Bemerkungen zur Physiologie der Kohlehydrate.* Die Untersuchung war ausgegangen von der Bedeutung der Kohlehydrate in der contractilen Substanz, und wurde, da sich bei dieser Gelegenheit ein eigenthümliches Verhalten des Glykogens bei Fermentation durch Speichel zeigte, weiter ausgedehnt. Die bis jetzt erhaltenen Resultate sind in dem Folgenden wiedergegeben Aus Amylum wurden durch Speichel scheinbar nur 45 bis 48 p c. des zu erwartenden Traubenzuckers gewonnen, die nähere Prüfung lehrt aber, dass überhaupt gar kein Traubenzucker gebildet wird, sondern neben einer geringen Menge von Achroodextrin wesentlich eine besondere Zuckerart — Ptyalose — von welcher 100 Gewichtstheile so viel Kupferoxyd reduciren als 50 Traubenzucker, welche bei Erhitzung mit verdünnter Schwefelsäure unter Verdoppelung ihres Reductionsvermögens in Traubenzucker übergeht. Der Zersetzungsvorgang ist also ein wesentlich anderer als der durch Diastase bedingte. Bei Anwendung von Extract aus menschlichen Bauchspeicheldrüsen ist der Erfolg derselbe. Da nun auch gewissen anderen die Fermentation beeinflussenden Stoffen gegenüber Speichel und Pankreasauszug sich gleich verhalten, so kann man bis auf Weiteres die diastatischen Fermente des Mund- und Bauchspeichels als identisch betrachten. Die entsprechenden thierischen Fermente scheinen aber von ihnen verschieden zu sein. Bei der natürlichen Verdauung sind die Verhältnisse übrigens wohl nicht so einfach, wie sie hier geschildert sind.

Das Glykogen sowohl der Leber, wie der Muskeln verhält sich der Stärke ganz ähnlich, nur bleibt das durch die Fermentation erreichbare Reductionsvermögen noch mehr hinter dem der Rechnung nach zu erwartenden zurück, beträgt nur 37—38 p c., wie auch kürzlich von J. Seegen (Centralbl. 1877. 8) angegeben worden ist. Traubenzucker wird auch hier nicht gebildet, wohl aber Ptyalose — als Glykogen-Ptyalose vielleicht von der Amylum-Ptyalose zu unterscheiden — und Achroodextrin, aber wie die Zahlen angeben in anderen

Verhältnissen als bei der Zersetzung der Stärke. Innerhalb des Thierkörpers nimmt die Verwandlung des Glykogens einen anderen Verlauf. In erster Linie handelt es sich hier um Leber und Muskeln. Beide Organe enthalten im frischen Zustande kein anderes Kohlehydrat als Glykogen. Die Muskeln angehend, so ist der Glykogen-Gehalt der verschiedenen Muskeln eines Thieres ein sehr verschiedener (0,35—0,9 p. c.). Auf der Höhe der Starre ist das Glykogen verschwunden, an seiner Stelle findet man nur (? kein Achroodextrin ?) eine Traubenzuckerart „Fleischzucker", aber bedeutend weniger als der ursprünglichen Glykogenmenge entspricht. Es geht bei der Starre der Muskeln in allen Muskeln desselben Thieres stets ein gleicher Bruchtheil der Kohlehydrate verloren, auf den Muskel bezogen also ein verschiedener Procentsatz, entsprechend der ursprünglichen Verschiedenheit im Glykogengehalte. Hieraus ist zu schliessen, dass Glykogen ein wesentlicher Bestandtheil der contractilen Substanz als solcher ist. Der Verlust an Kohlehydraten ist so gross, dass die gleichzeitig entstehende Milchsäure durch ihn mehr als gedeckt wird. Die Säuremenge ist bei den verschiedenen Muskeln auch verschieden entsprechend den Differenzen im Glykogengehalte. Auch in der Leber entsteht während eines der Muskelstarre analogen Vorganges Traubenzucker aus dem Glykogen, und ist, wie es scheint, das einzige Kohlehydrat in der todtenstarren Leber. Hierdurch ist natürlich eine intermediäre Bildung von Ptyalose ebensowenig wie bei den Muskeln ausgeschlossen. Die nicht unbeträchtliche Differenz zwischen dem Kohlehydrat-Gehalte der frischen und andererseits der todtenstarren Leber ist wohl nur zum Theil auf die Bildung von Milchsäure zu beziehen. Die Vorgänge in Leber u. Muskeln, die jedenfalls auch fermentativer Natur sind, bedürfen eines besonderen Studiums. (Pflüger's Archiv **14.** 473.)

J. Munk, Ueber das *Vorkommen von Sulphocyansäure im Harn und ihre quantitativen Verhältnisse* (Virchow's Arch. **69**; Ztschr. anal. Chem. **16.** 509.)

P. Cazeneuve und **Ch. Livon**, Untersuchungen über die *ammoniakalische Gährung des Harnes* und die *Urzeugung*. Diese Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass man grossen Hunden die Vorhaut unterband, damit der Harn nicht gelassen werden konnte und 5 Stunden später nach Unterbindung der Harnleiter und der Harnröhre die gefüllte Blase herausnahm. Man liess dieselbe längere Zeit (2, 5 und 10 Tage) an freier Luft hängen und untersuchte dann den Harn. In keinem Falle bemerkte man einen fauligen Geruch noch mikroskopische Organismen. Beim dritten Versuche, der 10 Tage gedauert, war der Harn dickflüssig geworden und sah wie Melasse aus, doch auch hier zeigte sich kein ammoniakalischer Geruch. Auf der inneren Schleimhaut der Blase hatten sich Harnstoffkrystalle von 1 Cmtr. Länge ausgeschieden. Die Temperatur variirte bei diesen Versuchen zwischen 25 und 28°. Der Harn war immer sauer. — Bei einer anderen Versuchsreihe wurde der Harn alkalisch gemacht, entweder dadurch, dass man dem Hunde zuvor ein alkalisches Salz eingab oder ihm eine Körperverletzung beibrachte. Der alkalische Harn soll nach Bastian für die Urzeugung besonders geeignet sein. Beim vierten Versuche erhielt ein Hund 4 Grm. doppelt kohlensaures Natron und liess nach 5 Stunden bereits alkalischen Harn. Die Blase wurde dann, wie vorher beschrieben, herausgenommen und 5 Stunden lang in einem Luftbade auf 50° erwärmt, welches nach Bastian die günstigste Temperatur für die Erzeugung von Vibrionen sein soll. Sie blieb dann bis zum anderen Tage hängen, worauf man den Harn untersuchte. Derselbe war stark alkalisch (1 Lit. entsprach 2,40 Grm. Natron), doch zeigte er weder ammoniakalische Gährung, noch Torulaceen, noch Vibrionen. Beim fünften Versuche gab man einem Hunde des Morgens 2 Grm. und des Abends ebensoviel essigs. Kali und am darauf folgenden Morgen abermals die gleiche Quantität. Am Abend wurde die Blase herausgenommen, blieb 10 Stunden lang im Laboratorium hängen und wurde dann im Luftbade 6 Stunden lang auf 50° erhitzt. Die Alkalinität des Harnes entsprach 9,40 Grm. Kali pro Liter. Auch in diesem Falle wurde ein vollkommen negatives Resultat constatirt. — Die beiden folgenden Versuche wurden mit Harnblasen ausgeführt, deren Inhalt zuvor durch eine Körperverletzung des lebenden Thieres alkalisch gemacht worden war. Auch hier zeigte sich weder ammoniakalische Gährung noch die Entwickelung von Organismen. Man könnte die Frage aufwerfen, ob diese Methode für den Eintritt einer ammoniakalischen Gährung und Erzeugung von Vibrionen besonders günstig sei, und deshalb wurde ein vergleichender Versuch derart ausgeführt, dass man in die Blase des sechsten Versuches, deren Inhalt alkalisch und eiweisshaltig war, eine Oeffnung schnitt. In diesem Falle war bereits nach 12 Stunden volle ammoniakalische Gährung eingetreten u. eine reichliche Menge von Vibrionen wurden beobachtet.

Um endlich festzustellen, ob nicht etwa die negativen Erfolge auf den Mangel an Sauerstoff zurückzuführen seien, wurde noch folgender Versuch ausgeführt. Eine Blase wurde wie gewöhnlich präparirt und 24 Stunden in dem Laboratorium, in welchem sich viele animalische Flüssigkeiten in voller Gährung befanden, aufgehängt. Darnach tauchte man sie in geschmolzenes Paraffin von 45°, um sie mit einer für Flüssigkeiten undurchdringlichen Schicht zu bedecken, welche zugleich die weitere Verdunstung hinderte. Die Transudation der Flüssigkeit aus dem Inneren der Base fand nach wie vor Statt, doch konnte dieselbe ausserhalb nicht verdunsten, sondern sammelte sich zwischen der äusseren Wand der Blase

und der Paraffinhülle an. 24 Stunden später entfernte man letztere; sie enthielt eine trübe, faulige, alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche von zahlreichen Vibrionen und Torulaceen erfüllt war. Der in der Blase enthaltene Harn dagegen war nach wie vor sauer und zeigte keine Spur von lebenden Organismen. Die Entstehung der letzteren in der äusseren Flüssigkeit würde sich nach Pasteur durch die atmosphärischen Keime erklären, welche sich während des 24stünd. Hängens in freier Luft auf der Oberfläche der Blase abgesetzt hatten. Durch folgenden Versuch wird diese Erklärung bestätigt: Man liess eine in der genannten Weise präparirte Blase 24 Stunden lang in der Luft des Laboratoriums hängen, tauchte sie dann 1 Minute lang in geschmolzenes Paraffin von 110° C., zog sie hieraus zurück u. brachte sie in ein Paraffinbad von 45° C., welches durch vorhergehendes längeres Erhitzen von allen Keimen befreit worden war. 3 Tage darnach entfernte man das Paraffin. Die Flüssigkeit war wie vorher durch die Blasenwand geschwitzt, doch war sie dieses Mal völlig klar. ohne abnormen Geruch, stark sauer und frei von lebenden Organismen. Dieselbe Blase 5 Stdn. lang im Laboratorium aufgehängt und dann unmittelbar in Paraffin von 45° getaucht gab 24 Stdn. später eine Ausschwitzung, welche sich in fauliger ammoniakalischer Gährung befand und mit Torulaceen und Vibrionen erfüllt war. (C. r. **85.** 571.)

7. Analytische Chemie.

J. Landauer, Systematischer Gang der *Löthrohranalyse.* (Ztschr. anal. Chem. **16.** 385.)

A. und **G. de Negri,** Eine Methode, um auf *spectralanalytischem Wege die kleinsten Mengen gasförmiger oder sehr flüchtiger Kohlenwasserstoffe in Gasgemengen oder im Wasser nachzuweisen.* (Ztschr. anal. Chem. **16.** 461.)

V. Goldschmidt, Ueber *Bestimmung des Gewichtes kleiner Silber- und Goldkörner mit Hülfe des Mikroskopes.* (Ztschr. anal. Chem. **16.** 434.)

V. Goldschmidt, Ueber *Bestimmung der Zusammensetzung von Gold-Silberlegirungen mit Hülfe des Mikroskopes.* (Ztschr. anal. Chem. **16.** 449.)

R. Popper, *Quantitative Analyse eines Gemisches organischer Verbindungen.* Vf. führt aus, wie man aus den durch Elementaranalyse gewonnenen Resultaten eines Gemenges organischer Substanzen, dessen Bestandtheile qualitativ bekannt sind, durch Aufstellung mehrerer Gleichungen mit mehreren Unbekannten die absoluten Mengen der Bestandtheile auf algebraischem Wege berechnet. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 429.)

R. Popper, Schnelles und sicheres Verfahren zur *Nachweisung von Nickel neben Kobalt.* Hierzu benutzt Vf. die Löslichkeit des Schwefelnickels in Schwefelammonium bei Gegenwart von freiem Ammoniak. Hat man eine Lösung, in welcher alle Metalle der vierten Gruppe enthalten sind, so versetzt man dieselbe mit Salmiak und fügt vor dem Zusammenbringen mit Schwefelammonium wenigstens die Hälfte desselben Ammoniak zu. Dann fällt man durch Schwefelammonium, trennt den gemischten Niederschlag von Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelzink, Schwefelkobalt und einem Theile des Schwefelnickels von der Flüssigkeit, welche noch viel überschüssiges Schwefelammonium enthalten muss, löst aus jenem Niederschlage das Schwefeleisen, Schwefelmangan und Schwefelzink in der gewöhnlichen Weise mit verdünnter kalter Salzsäure und prüft den unlöslichen Rückstand vor dem Löthrohre in der Perle auf Kobalt. Im Filtrate verjagt man das Schwefelammonium durch Erhitzen und erhält, wenn Nickel zugegen war, einen schwarzen Niederschlag, welcher die Perle nicht im Mindesten bläut, also nur aus Schwefelnickel besteht. Dieses ist mit etwas milchigem Schwefel (vom Schwefelammonium herrührend) gemengt; man kann es noch in Königswasser lösen und mit thonerdefreiem Kali das apfelgrüne Nickeloxydulhydrat fällen. Mit Hülfe dieser Methode gelang es dem Vf., ganz geringe Mengen Nickel neben Kobalt mit überraschender Schnelligkeit nachzuweisen. In diesem Falle wurde manchmal der neben dem Schwefelnickel ausgeschiedene milchige Schwefel nicht ganz von ersterem verdunkelt u. man bekam daher statt eines schwarzen einen grauen Niederschlag. Das Verfahren bleibt übrigens, wenn man nach der älteren Art und Weise die dritte und vierte Basengruppe zugleich mit Schwefelammonium fällt, ganz dasselbe. Auch die Gegenwart der seltneren Basen, wie Thalliumoxydul, Beryllerde, Didymoxyd u. dgl. mehr, würde obigen Gang durchaus nicht beeinträchtigen. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 433.)

Zur Kenntniss der Dextrose-Bestimmungen, mit besonderer Berücksichtigung der R. Sachsse'schen Methode,

von

F. Strohmer und A. Klauss.

Sowohl die qualitative als quantitative Analyse der organischen Verbindungen steht im Verhältnisse zur Analyse anorganischer Körper bekanntlich noch auf einer niederen Stufe. Besonders schwierig gestaltet sich dieselbe bei Körpern von complicirter chemischer Zusammensetzung, wie den Kohlehydraten, Proteïnstoffen etc. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, dass die atomistische Structur dieser Verbindungen nicht vollständig erforscht, und in Folge dessen auch nicht alle Eigenschaften derselben, von denen manche der analytischen Bestimmung zur Grundlage dienen könnten, bekannt sind. Kennen wir doch keine einzige Synthese eines Kohlehydrates, obwohl in dieser Richtung mehrfach Versuche unternommen wurden. Wir erinnern hier nur an die nachstehend angeführten Arbeiten behufs synthetischer Darstellung der Dextrose.

Es erhielt C. Loewyg (Journ. f. pr. Chem. **83.** 129) durch Behandeln von Oxalsäure-Aether mit Natriumamalgam einen gährungsfähigen Zucker von Syrupconsistenz; allein Brunner (Ber. Chem. Ges. **3.** 974), welcher den Versuch in derselben Weise wiederholte, konnte nicht zu dem gleichen Resultate gelangen.

Eine andere derartige Arbeit rührt von A. Butlerow (Ann. der Chem. und Pharm. **120.** 295) her, welcher Dioxymethylen mit Kalilauge erhitzte u. einen nicht gährungsfähigen Körper — von ihm Methylenitan genannt — erhielt, dessen Formel er mit $C_7H_{14}O_6$ angiebt.

Das weitverbreitete Vorkommen der Kohlehydrate in der Natur, die wichtige Rolle, welche sie als menschliche und thierische Nahrungs- und Genussmittel spielen, macht es aber sehr wünschenswerth, Genaueres über Synthese und Analyse dieser Körper zu finden. Wenn nun auch in Bezug auf die Synthese derselben, wie aus Obigem hervorgeht, so viel als nichts bekannt ist, so hat man in der Auffindung von analytischen Methoden — wenn man von der Trennung der einzelnen Glieder dieser Gruppe von einander absieht — doch bedeutende Fortschritte gemacht.

Es existiren in Bezug auf die Dextrose deren mehrere, welche brauchbare Resultate ergeben, sobald dieser Körper in reinen Lösungen zur Analyse vorliegt. Sie beruhen bekanntlich alle auf der Eigenschaft der Dextrose, sehr leicht Sauerstoff aufzunehmen, obwohl auch von Einigen die optische Methode vorgeschlagen wird. Letztere ist jedoch der chemischen Bestimmung keineswegs vorzuziehen, da, abgesehen von der Birotation, über das moleculare Drehungsvermögen der wasserfreien Dextrose die Angaben bedeutend schwanken. So giebt Hoppe-Seyler (Zeitschr. f. anal. Chem. **14.** 303) dasselbe mit 50,40°, Tollens (Org. f. Rüb.-Zucker-Ind. 1876. 341) mit 53,1° und Berthelot (Ebendas.) mit 56,0° an.

Von chemischen Methoden seien hier die wichtigsten erwähnt:

a. Die Wismuth-Methode: Dieselbe wurde zuerst von Boettger (Journ. für prakt. Chem. **51.** 431) empfohlen und besteht darin, dass Wismuthoxyd in alkalischer Lösung durch Dextrose zu schwarzem Metalle reducirt wird. Eine wesentliche Verbesserung erfuhr dieses Verfahren durch Francqui und van der Vyvere (Zeitschr. f. analyt. Chem. **5.** 263), sowie durch Brücke (Ebend. **15.** 100). b. Die Ferridcyankalium-Methode nach J. G. Gentele (Polyt. Journ. **152.** 68) u. von C. Stahlschmidt (Ber. Chem. Ges. **1.** 141) modificirt, welche auf der Reduction einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalze beruht.

Die am meisten angewendete, wie auch weit verbreitetste dürfte jedoch

c. Die Kupfer-Methode sein, als deren Urheber A. C. Becquerel (Ann.

de Chim. et de Phys. [2] **47.** 15) zu betrachten ist. Dieselbe erfuhr später durch Trommer (Ann. Chem. Pharm. **39.** 360) und 1844 durch Barreswill (Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **6.** 301) weitgehende Verbesserungen u. Verallgemeinerungen. Zur quantitativen Bestimmung wurde dieselbe jedoch erst 1848 von H. Fehling (Ann. Chem. und Pharm. **72.** 106) empfohlen und hauptsächlich von ihm, theilweise auch von Anderen in jene Form gebracht, in welcher sie jetzt so allgemein bekannt ist, dass wir auf dieselbe nicht näher einzugehen brauchen.

Die anderen, hierher gehörigen Methoden stehen den obgenannten in Bezug auf exacte quantitative Bestimmung nach, weshalb wir sie hier übergehen.

Es erübrigt demnach nur mehr

d. Die Quecksilber-Methode. Dieselbe beruht auf dem Principe, dass eine alkalische Quecksilberlösung durch Erwärmen mit Dextrose zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Das erste Verfahren in dieser Richtung stammt von K. Knapp (Ztschr. anal. Chem. **9.** 395). Er verwendet Cyanquecksilber, und benutzt als Indicator Schwefelammonium. Sachsse (Chemie u. Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen. Leipzig 1877. 213) dagegen empfiehlt die Anwendung einer mit Alkali übersättigten Zinnsalzlösung. Brumme (Ebendas. 214) hat mit Hülfe dieser Endreaction die Knapp'sche Methode studirt und deren Unbrauchbarkeit constatirt.

Durch Anwendung von Jodquecksilber hat Sachsse (Ebendas.) nunmehr ein neues Mittel zur quantitativen Bestimmung geboten. Derselbe verfährt in folgender Weise: 18 Grm. reines und trocknes Jodquecksilber werden mit Hülfe von 25 Grm. Jodkalium in Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 80 Grm. Aetzkali, in Wasser gelöst, und verdünnt das Ganze auf 1000 C.-C. Man bringt nun 40 C.-C. der Quecksilberlösung in einer Porcellanschale zum Kochen und lässt die etwa $^1/_2$ procentige Zuckerlösung zufliessen, bis alles Quecksilber ausgefällt ist; und zwar setzt man erst von 5 zu 5, dann von 1 zu 1 und endlich von 0,1 zu 0,1 zu.

Um genau den Punkt zu finden, wo alles Quecksilber ausgefällt ist, bringt man einige Tropfen der oben erwähnten Zinnoxydullösung in kleine Porcellanschälchen und setzt einige Tropfen der Quecksilberlösung zu. Anfangs entsteht ein starker schwarzer Niederschlag, der um so geringer wird, je mehr die Fällung des Quecksilbers durch den Traubenzucker Statt findet; sobald es farblos bleibt, ist alles Quecksilber ausgefällt.

In der verbrauchten Zuckerlösung hat man dann 0,1501 Grm. Dextrose, denn der Wirkungswerth* der nach obiger Vorschrift bereiteten Lösung wurde gegen reinen wasserfreien Traubenzucker festgestellt und dieser Zahl entsprechend constatirt. Es wurde nämlich gefunden:

I	II	III	IV	V	VI	Mittel
0,1505	0,1503	0,1495	0,1506	0,1500	0,1498	0,1501.

Sachsse macht noch folgende Bemerkung zu dieser seiner Methode: „Da das Jodquecksilber sich leicht rein darstellen und als schwer löslicher Körper leicht auswaschen lässt, so bietet diese Lösung den Vorzug der leichten Herstellbarkeit, und, da sie keine organischen Substanzen enthält, auch den Vorzug der vollkommenen Haltbarkeit. Die Endreaction ist überdies so scharf, dass sie selbst in ungeübten Händen genügende Resultate giebt."

Um die Brauchbarkeit u. die Fehlergrenzen dieser Methode kennen zu lernen, wurden an hiesiger Versuchsstation des „Central-Vereins für Rübenzucker-Industrie" im Auftrage des Herrn Dr. Kohlrausch einige Untersuchungen in dieser Richtung von uns unternommen, deren Resultate wir nachstehend mittheilen.

---

* Bei frisch bereiteter Lösung muss man natürlich stets den Wirkungswerth gegen reinen wasserfreien Rechts-Traubenzucker feststellen.

Zu den Versuchen wurde eine grössere Menge Sachsse'scher Lösung in der oben angeführten Weise dargestellt und zunächst der Wirkungswerth derselben gegen reine Dextrose ($C_6H_{12}O_6$) bestimmt. Die erforderliche Dextrose wurde durch Herrn Dr. Kohlrausch in grösseren Mengen nach dem von ihm modificirten Neubauer'schen Verfahren (Ztschrft. anal. Chem. **15.** 192) durch Eintragen von reinem Rohrzucker in eine salzsaure Alkohollösung dargestellt. Das Umkrystallisiren der abgeschiedenen und dann ausgewaschenen Dextrose aus heisser Alkohollösung hat nämlich sehr leicht, d. h. bei dem Vorhandensein der geringsten sauren Reaction, das Dunkelwerden jener zur Folge, so dass nach mehreren vergeblichen Versuchen es vorgezogen wurde, dieselbe trotz eines geringen Verlustes direct mit 65 procentigem Alkohol bis zur Neutralität, dann mit 95 procent. und hierauf mit absolutem Alkohol unter Druck auszuwaschen. Das Trocknen geschah auf kaltem Wege über Schwefelsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe. Hr. Dr. Kohlrausch gestattete uns, dieser Methode der Dextrose-Darstellung Erwähnung zu thun, da er durch anderweitige Arbeiten verhindert war, selbst über sie zu referiren. Das so gewonnene Präparat war weiss, vollkommen rein, hinterliess beim Verbrennen nicht die geringste Spur von Asche und konnte durch fünfstündiges Trocknen bei 110° C. kein Wasserverlust constatirt werden. Um aber vollkommen sicher zu gehen, dass wir reinen Rechts-Traubenzucker erhielten, wurde der Dextrosegehalt des Präparates mittels Fehling'scher Lösung gewichtsanalytisch ermittelt. Zu diesem Behufe wurden genau 1,5059 Grm. des Traubenzuckers in 250 C.-C. Wasser gelöst. Von dieser Lösung reducirten in einem Falle:

15 C.-C. 0,1991 Grm. Kupferoxyd = 0,09039 Grm. Dextrose;

im anderen Falle:

15,3 C.-C. 0,2030 Grm. Kupferoxyd = 0,09039 Grm. Dextrose.

Es waren demnach in 250 C.-C. der Lösung 1,5065 Grm. nach dem ersten und 1,5058 Grm. reine Dextrose nach dem zweiten Versuche enthalten. Drückt man diese Zahlen in Procenten der ursprünglich abgewogenen Menge aus, so waren in dem von uns verwendeten Traubenzucker nach

1. 100,04 p. c. Dextrose und nach
2. 99,99 „ „

enthalten.

Die zu obiger Gehaltsbestimmung, wie auch zu den nachstehenden Versuchen benutzte Dextrose konnte sonach als vollständig rein betrachtet werden.

Zur Feststellung des Wirkungswerthes der Sachsse'schen Flüssigkeit wurde dieselbe Dextroselösung wie oben verwendet. Um 40 C.-C. der Jodquecksilberlösung vollständig zu reduciren, waren erforderlich: a. 24,0, b. 24,1, c. 24,1 C.-C. Dextroselösung von obigem Gehalte, also im Mittel 24,07 C.-C. Da nun in dieser Menge 0,14505 Grm. Dextrose gelöst enthalten sind, so sind 40 C.-C. der von uns verwendeten Quecksilberlösung = 0,14505 Grm. Dextrose ($C_6H_{12}O_6$). Sachsse hat im Mittel aus 6 Versuchen — wie oben erwähnt — gefunden, dass 40 C.-C. der Quecksilberlösung (= 0,72 Grm. Jodquecksilber) 0,1501 Grm. Traubenzucker reduciren, so dass das Verhältniss = $2HgJ_2 : C_6H_{12}O_6$ bestände. Der Grund, weshalb wir den Wirkungswerth niedriger fanden, dürfte in einem geringen Verstäuben des Jodquecksilbers bei Bereitung der Lösung zu finden sein.

Es wurden nun Dextroselösungen dargestellt und dieselben gleichzeitig nach Fehling und Sachsse auf ihren Gehalt untersucht. Um Zersetzungen in den Flüssigkeiten, die bei Glykoselösungen bekanntlich sehr leicht eintreten können, vorzubeugen, wurde die Lösung zu jedem Versuche frisch bereitet. Zu dem ersten Versuche wurde eine Lösung dargestellt, welche in 100 C.-C. 0,7485 Grm. Dextrose enthielt, denn 20 C.-C. derselben ergaben:

a. 0,3301 Grm. CuO = 0,1498 Grm. $C_6H_{12}O_6$
b. 0,3298 „ „ = 0,1497 „ „
im Mittel = 0,1497 Grm. $C_6H_{12}O_6$.

Von derselben Lösung waren 19,4 C.-C. erforderlich, um 40 C.-C. Sachsse'scher Lösung zu reduciren. Da nun 40 C.-C. Quecksilberlösung 0,14505 Grm. Dextrose entsprechen, so enthielten 100 C.-C. der Traubenzuckerlösung 0,7477 Grm. Dextrose. Dieses Resultat ist daher dem nach Fehling gefundenen gegenüber um (0,7485 minus 0,7477) = 0,0008 Grm. verschieden. Ein neuerdings ausgeführter Versuch ergab genau dieselbe unbedeutende Differenz.

Bei einer ferneren Bestimmung, zu welcher 0,4542 Grm. Dextrose zu 100 C.-C. in Wasser gelöst waren, reducirten 10 C.-C. dieser Lösung:

a. 0,1001 CuO = 0,04544 Grm. $C_6H_{12}O_6$
b. 0,1000 „ = 0,04540 „ „

Um 40 C.-C. Jodquecksilberlösung zu reduciren, wurden von derselben Glykoselösung

a. 32,0 C.-C.
b. 31,9 „

verbraucht; es wären demnach in 100 C.-C. nach a. 0,4533 Grm., nach b. 0,4547 Grm. Dextrose enthalten gewesen, was im Mittel 0,4540 Grm. Dextrose giebt.

Die Differenz gegenüber der mit Fehling'scher Lösung gefundenen Zahl beträgt mithin (0,4542—0,4540) = 0,0002 Grm., also wie im vorhergehenden Falle ein kaum nennenswerther Fehler. Aus diesen Versuchen geht daher mit Bestimmtheit hervor, dass die von R. Sachsse zur Gehaltsbestimmung der Dextrose vorgeschlagene Methode in jenen Fällen, wo man es mit reinen Dextroselösungen zu thun hat, vollkommen anwendbar ist und gegenüber der Fehling'schen maassanalytischen Methode den Vortheil hat, dass die Endreaction leicht und sicher zu erkennen, und gegenüber der gewichtsanalytischen, dass sie schneller auszuführen ist.

Wenn es auch schon längst bekannt ist, dass reiner Rohrzucker durch Kochen mit heissem Wasser zum Theil invertirt wird, und dass alkalische Kupferlösungen, wie die Fehling'sche Flüssigkeit, auch den Rohrzucker zersetzen, worauf C. Scheibler (Ztschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. im Zollv. **19.** 386) und E. Feltz (Sucrerie indigène **3.** 7) schon aufmerksam machten, und Sachsse sein Verfahren auch nicht zur Bestimmung der Dextrose neben Rohrzucker vorschlug, wurden von uns doch auch Versuche in dieser Richtung unternommen.

Zu denselben verwendeten wir ganz reinen, vollkommen trockenen Rohrzucker, der aus weissem Candiszucker durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten wurde. Bei der ersten Untersuchung wurden 1,0394 Grm. Rohrzucker und 0,5088 Grm. Dextrose verwendet.

Das Gemenge hatte demnach folgende procentische Zusammensetzung:

32,86 p. c. Dextrose,
67,14 „ Rohrzucker.

Dasselbe wurde zu 250 C.-C. in Wasser gelöst und vor Allem die Bestimmung der Dextrose mit Fehling'scher Lösung doppelt, und zwar in der Weise ausgeführt, dass wir aus einer Bürette eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter der Zuckerlösung in die schwach angewärmte Fehling'sche Flüssigkeit zufliessen liessen und nach dem Aufkochen schnell filtrirten. Wenn man in dieser Weise vorgeht, werden die der Kupfermethode anhaftenden Fehler bedeutend vermindert.

20 C.-C. der Lösung reducirten 0,0910 Grm. CuO = 0,04131 $C_6H_{12}O_6$, was auf die angewendete Menge des Gemisches beider Zucker bezogen 33,35 p. c. angewendeter Dextrose entspricht. Bei Wiederholung des Versuches reducirten 15 C.-C. der Zuckerlösung 0,0675 Grm. CuO = 0,03065 Grm. $C_6H_{12}O_6$, was 32,99 p. c. Dextrose des Gemenges entspricht. Im Mittel wurden demnach mittels der Fehling'schen Methode 33,17 p. c. Dextrose, also um 0,31 p. c. mehr als abgewogen, gefunden.

Die Sachsse'sche Methode ergab ein viel ungünstigeres Resultat. Um nämlich 40 C.-C. Jodquecksilberlösung zu reduciren, waren von obiger Zuckerlösung

a. 60,6 C.-C.
b. 60,0 „

erforderlich. Da nun 40 C.-C. Jodquecksilberlösung = 0,14505 Grm. $C_6H_{12}O_6$ entsprechen, so wurden bei a. 38,65 p.c. und bei b. 39,04 p. c. Dextrose gefunden, also im Mittel 38,85 p. c., mithin um 5,68 p. c. mehr als nach der Fehling'schen Methode, und um 5,99 p. c. mehr als in der Lösung wirklich vorhanden war.

Trotz dieses vollkommen ungünstigen Resultates wurde noch ein zweiter Versuch durchgeführt und hierbei ein Gemenge benutzt, welches aus nahezu gleichen Theilen Rohrzucker und Dextrose bestand, nämlich: 0,5016 Grm. Rohr- und 0,4940 Grm. Traubenzucker, die in Wasser zu 250 C.-C. gelöst wurden. Die Mischung selbst bestand demnach aus:

50,38 p. c. Rohrzucker und
49,62 „ Dextrose.

35 C.-C. Lösung reducirten: a. 0,1528 Grm. CuO = 0,0694 $C_6H_{12}O_6$ = 49,77 p. c. Dextrose des angewendeten Gemenges, b. 0,1524 Grm. CuO = 0,0692 $C_6H_{12}O_6$ = 49,66 p. c. Dextrose des angewendeten Gemenges, also im Mittel 49,71 p. c. Dextrose, das ist um 0,09 p. c. mehr, als thatsächlich in der abgewogenen Menge enthalten war.

Aus dem Vergleiche dieser Bestimmung mit derjenigen des vorhergehenden Versuches, da nämlich in vorliegendem Falle der Fehler bei Anwendung Fehling'scher Lösung ein viel geringerer ist, als bei dem ersten Versuche, dürfte der Schluss gezogen werden: dass die Bestimmung der Dextrose neben Rohrzucker mittels der Kupfermethode um so genauer ausfällt, je weniger von letzterem Körper vorhanden ist.

Von der Lösung, welche zu dem letztangeführten Versuche verwendet wurde, waren zur Reduction von 40 C.-C. Quecksilberlösung erforderlich:

a. 54,0 C.-C.
b. 56,8 „

was unter Zugrundelegung des bekannten Wirkungswerthes für a. 67,45 p. c. u. für b. 64,13 p. c. Dextrose ergiebt, also im Mittel 65,79 p. c., das ist um 16,08 p. c. Dextrose mehr, als die Kupfermethode angiabt und um 16,16 p. c. mehr, als factisch abgewogen wurde.

Um nun zu erfahren, ob lediglich die Quecksilberlösung als Ursache dieser grossen Fehler zu betrachten sei, wurden Versuche mit reinen Rohrzuckerlösungen gemacht. Zu diesem Behufe verwendeten wir eine dreiprocentige reine Rohrzuckerlösung, welche zu 40 C.-C. der Sachsse'schen Flüssigkeit in der gewöhnlichen Art tropfenweise zugelassen wurde. Nach Zusatz von 15 C.-C. zeigte sich schon eine ganz deutliche Trübung, welche sich immer vermehrte, bis schliesslich nach Verbrauch von 55 C.-C. alles Quecksilber ausgefällt war. Bei einem zweiten Versuche wurden nur 5 C.-C. der Sachsse'schen Flüssigkeit stark verdünnt und von der dreiprocentigen Rohrzuckerlösung tropfenweise bis 55 C.-C. zugelassen. Dabei zeigte

sich eine ganz unbedeutende Trübung und konnte nach halbstündigem Kochen mittels alkalischer Zinnoxydullösung noch unausgefälltes Quecksilber nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen lässt sich folgern, dass es nur die stark alkalische Quecksilberlösung ist, welche zersetzend auf den Rohrzucker einwirkt, denn in dem ersteren Falle, wo mehr der genannten Flüssigkeit zu derselben Rohrzuckermenge zugesetzt wurde als in dem zweiten, wurde auch bedeutend mehr Rohrzucker zersetzt.

Wurden nun 10 C.-C. Fehling'scher Lösung ganz auf dieselbe Art behandelt, wie wir bei den Dextrose-Bestimmungen verfuhren, so schied sich nach Einfliessenlassen von 55 C.-C. der dreiprocentigen Zuckerlösung eine unwägbare Menge Kupferoxydul aus. Bei einem zweiten Versuche, welcher mit denselben Mengen vorgenommen wurde, erhielten wir nach Zusatz der Zuckerlösung die Flüssigkeit durch 30 Minuten im Sieden und filtrirten dann rasch das ausgeschiedene Kupferoxydul ab. Nach der Ueberführung desselben in Kupferoxyd wurden 0,0015 Grm. CuO erhalten.

Da in 55 C.-C. Rohrzuckerlösung 1,650 Grm. Rohrzucker enthalten sind, und 0,0015 Grm. CuO = 0,00068 Grm. $C_6H_{12}O_6$ entsprechen, so ist dies = 0,04 p. c. Dextrose, beziehungsweise Invertzucker von dem Gewichte des in der verbrauchten Flüssigkeit enthaltenen Rohrzuckers. Dieser Fehler wäre ein unbedeutender. Es geht aus dieser Zahl u. den früheren Bestimmungen der Dextrose neben Rohrzucker, wo grössere Differenzen erhalten wurden, hervor, dass bei Gegenwart von Dextrose die Zersetzung des Rohrzuckers durch Fehling'sche Kupferlösung rascher erfolgt, als wenn man mit reinen Rohrzuckerlösungen operirt.

Nebenbei bemerkt, dürfte aus diesem auch hervorgehen, dass die Angaben Dubrunfaut's (Journ. des fabricants de sucre", **9.** Nr. 48 und 49) über den Gehalt raffinirter Zucker an veränderten Zuckern, wie dies Scheibler (Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. im Zollv. **19.** 386) und Weinzierl (Ebend. 389) bereits anführten, stark in Zweifel zu ziehen sind, da Ersterer den Gehalt von Raffinaden an Invertzucker ebenfalls nur mit der Kupfermethode ermittelte. Die diesbezüglichen Versuche constatiren jedoch unzweifelhaft, dass die Sachsse'sche Methode der Dextrose-Bestimmung in jenen Fällen, wo dieser Körper neben Rohrzucker vorkommt, in ihrer gegenwärtig bestehenden Form ganz und gar zu verwerfen ist.

Bei unseren Studien über die Quecksilber-Methode nach Sachsse prüften wir auch die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf Invertzucker-Bestimmungen. Zu diesem Zwecke wurde eine reine Rohrzuckerlösung mittels einiger Tropfen Schwefelsäure in der bekannten Weise invertirt und dann mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt. Vor Allem wurde eine Gehaltsbestimmung der Lösung mittels Fehling'scher Flüssigkeit ausgeführt. 8 C.-C. derselben reducirten in einem Falle 0,1122 Grm. CuO = 0,05094 Grm. Invertzucker, im anderen Falle 0,1124 Grm. CuO = 0,05103 Grm. Invertzucker; im Mittel waren also in 8 C.-C. der Lösung 0,05089 Grm. Invertzucker enthalten, was für 100 C.-C. 0,6360 Grm. Invertzucker entspricht.

Dieselbe noch vollkommen intacte Lösung wurde nun zur Feststellung des Wirkungswerthes der Quecksilberlösung gegen Invertzucker benutzt. Wir fanden, dass, um 40 C.-C. der Sachsse'schen Flüssigkeit zu reduciren

a.	15,6 C.-C. Zuckerlösung	=	0,0992	Grm.	Invertzucker
b.	15,4 „ „	=	0,0979	„	„
c.	15,7 „ „	=	0,0999	„	„

nothwendig waren, demnach im Mittel 40 C.-C. der von uns angewendeten Quecksilberlösung = 0,0990 Grm. Invertzucker entsprechen.

Brumme (Sachsse, Chemie u. Phys. d. Farbstoffe etc. 221) giebt als Wirkungswerth von 0,72 Grm. Jodquecksilber = 40 C.-C. Sachsse'scher Lösung an:

Gramm Invertzucker:

I	II	III	IV	V	Mittel
0,1077	0,1075	0,1070	0,1070	0,1069	0,1072

Unsere niedriger gefundene Zahl rührt hier natürlich gleichfalls von dem geringen Verstäuben bei Bereitung der Jodquecksilberlösung her.

Da die von uns unter a. b. u. c. angeführten Zahlen nur ganz geringe Schwankungen zeigen, geht daraus auch hervor, dass die von Sachsse empfohlene Methode zur Bestimmung von Invertzucker ganz gut anwendbar ist, vorausgesetzt, dass man es mit reinen Invertzuckerlösungen zu thun hat.

Wenn man das Reductionsverhältniss (in unserem Falle 40 C.-C.=0,0992 Grm.) gegenüber der Quecksilberlösung mit demjenigen der Dextrose (bei der von uns angewandten Lösung 40 C.-C. = 0,14505 Grm.) vergleicht, so gewahrt man eine Verschiedenheit derselben. Es ist nämlich das des ersteren Körpers niedriger, als dasjenige des letzteren.

Sachsse wendet nun dieses verschiedene Verhalten zur Bestimmung des Invertzuckers, beziehungsweise der Lävulose neben Dextrose an, indem er eine Bestimmung des sämmtlichen Zuckers von der Formel $C_6H_{12}O_6$ mit Fehling'scher Lösung und dann eine weitere mit Quecksilberlösung ausführt. Man kann so zwei Gleichungen aufstellen und die betreffenden Rechnungen vornehmen.

Zur näheren Erläuterung wollen wir folgendes, von Sachsse gegebenes Beispiel anführen: „Es sei mit Hülfe des Jodquecksilber-Verfahrens gefunden worden, dass 25 C.-C. der Zuckerlösung gerade 0,72 Grm. HgJ_2 reduciren und es sei dann mit Hülfe des Fehling'schen Verfahrens festgestellt worden, dass diese 25 C.-C. 0,125 Grm. $C_6H_{12}O_6$ enthalten, so hat man also die Gleichung $x + y = 0{,}125$, worin x die Dextrose, y den Invertzucker bedeuten mögen.

Um die zweite Gleichung, die zur Lösung nöthig ist, zu finden, hat man sich zu erinnern, dass 0,1501 Grm. Dextrose 0,72 Grm. Jodquecksilber reduciren, dass aber zu diesem Zwecke von Invertzucker nur 0,1072 Grm. nöthig sind.

Es entsprechen daher obigen x Grm. Dextrose: $x \frac{0{,}72}{0{,}1501} = x \,.\, 4{,}79$

und den y Grm. Invertzucker $y \frac{0{,}72}{0{,}1072} = y \,.\, 6{,}71$

Jodquecksilber, womit die Möglichkeit der Auflösung der Gleichung gegeben ist.

Durch Ausführung dieses speciellen Beispieles erhält man $x = 0{,}0619$ und $y = 0{,}0631$, d. h. also, der Zucker bestand aus Invertzucker und Dextrose ziemlich zu gleichen Theilen.

Wird x oder $y = 0$, so besteht der Zucker nur aus Invertzucker oder Dextrose etc."

Da diese Fälle in der Praxis ziemlich selten vorkommen und die Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker, wie aus dem früher erwähnten Verhalten der Quecksilberlösung zu Rohrzucker hervorgeht, zu keinem günstigen Resultate geführt hätte, so wurde auch von Versuchen in dieser Richtung abgesehen. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Bleichen des Schellacks; von J. M. Eder. 10 Thle. zerkleinerter Schellack werden mit 4 Thln. krystallisirter Soda in 120 bis 150 Thln. Wasser* in einem kupfernen Kessel heiss gelöst und die violette Lösung — deren Farbe nach Marquart und Nees v. Esenbeck durch einen dem Carmin ähnlichen Farbstoff bedingt ist — in einen Holzbottich durch Leinwand filtrirt. Andererseits verreibt man 10 Thle. Chlorkalk (etwa 30 p. c. Chlor enthaltend) mit einer Lösung von 10 bis 12 Thln. krystallisirter Soda in 200 Thln. Wasser und filtrirt diese bleichende Flüssigkeit in die Schellacklösung. Dem erkalteten Gemenge wird vorsichtig verdünnte Salzsäure zugesetzt, so lange bis sich etwas Schellack krümelig auszuscheiden beginnt; dazu ist meist nur eine geringe Menge erforderlich. Dieser von Sauerwein angegebene Kunstgriff beschleunigt in der That das Bleichen in nicht geringem Grade. Nach 2 bis 3 Tagen, gleichgültig ob die Lösung am Lichte oder im Dunkeln stand, ist die Bleichung vollendet. Dann wird durch Zusatz von concentrirter Salzsäure der Schellack gefällt.** Hatte man einen verhältnissmässig reinen natürlichen Schellack zu bleichen, so kann man die weisse krümelige Schellackausscheidung sofort auf grober Leinwand sammeln, tüchtig unter öfterem Umrühren waschen und dann zusammenschmelzen. Unreinen Schellack lässt man mehrere Stunden nach dem Ausfällen mit Salzsäure in der Flüssigkeit stehen. Das frei gewordene Chlor wirkt sehr energisch; jedoch ist es vorzuziehen, die Bleichlauge in der alkalischen Lösung wirken zu lassen. Durch langes Verweilen des fein zertheilten Schellacks in der sauren Chlorlösung wird er spröde und brüchig und lässt sich nicht mehr gut ziehen und formen. Mindere Sorten von gebleichtem Schellack werden mit Anwendung der Hälfte des oben angegebenen Chlorkalkquantums erhalten. Den ausgefällten Schellack trägt man in kochendes Wasser ein, wodurch er so weich wird, dass er sich beliebig formen lässt. Anfangs ist er porös und unscheinbar, aber wiederholtes Erwärmen, starkes Kneten und Ziehen ertheilen ihm einen schönen Seideglanz. Trotz der grössten Reinlichkeit, welche unbedingt nothwendig, ist es kaum zu vermeiden, dass die Oberfläche gelblich wird; bei nicht ganz gut gelungenen Bleichen hat die ganze Masse mitunter einen gelblichen Stich. Um das Ansehen der Waare zu heben, legt man den gezogenen und geformten Schellack etwa 24 Stunden lang in jene saure chlorhaltige Flüssigkeit, welche beim Abseihen des ausgefällten Schellacks erhalten wird. Man verwendet sie, bevor sie durch das Waschwasser verdünnt ist; wenn nöthig, setzt man noch etwas Chlorkalk zu. Dadurch wird die Oberfläche kreideweiss erhalten. Diese weisse Schicht gewährt noch den Vortheil, den Schellack lange aufbewahren zu können, ohne dass er sein Aussehen ändert; denn erstere giebt nicht nach, wie es alle gebleichten Schellacke und zwar durch die ganze Masse thun. Durch Bürsten der Oberfläche wird schliesslich der Seideglanz sehr erhöht. Durch chemische Mittel lässt sich dieser Seideglanz nicht herstellen. Nach kurzem Eintauchen in starkes Ammoniak quillt nach Berzelius der Schellack oberflächlich auf und erhält beim Trocknen einen starken Glanz, der aber nicht seideartig, sondern lackartig ist. Die weisse Farbe des Productes geht dabei in eine gelbliche über und kann auch durch die oben erwähnte Nachbleiche nicht wieder hergestellt werden. Die Lösung des so erhaltenen Schellacks in Weingeist geht rasch vor sich und ist ganz farblos. Das in schwierigen Fällen vorgeschlagene vorhergehende Anfquellen des Schellacks in Aether ist überflüssig. Bei frisch gebleichtem Schellack erhält man öfters Firnisse, die milchig trübe sind und sich auch durch langes Stehen nicht klären, wie dies auch Jacobsen und Peltz beobachteten. Die Ursache davon ist die Unlöslichkeit eines im rohen Schellack enthaltenen Harzes in Weingeist, wie Unverdorben zeigte, und der Wachsgehalt des Schellacks. Das von Peltz angegebene Verfahren, die trübende Substanz mit Petroleumäther auszuziehen, hält Vf. nicht für empfehlenswerth, schon deshalb, weil derartige Firnisse spröde eintrocknen. Schütteln der Lösung mit gepulverter Kreide und namentlich mit Gyps bewirkt die Klärung nach wenigen Stunden, und die wasserhelle Lösung lässt sich leicht abziehen. Die mit solchem gebleichten Schellack erhaltenen Polituren sind allerdings spröder als die mit Spodium gegebleichten Schellacküberzüge und daher die letzteren zu feinen Tischlerarbeiten vorzuziehen. Dagegen tritt, wenn man den Schellack nur genügend gewaschen hat, absolut kein Anlaufen der gefirnissten Metallgegenstände ein. (Pol. J. **225**. 500.)

---

* Wird zur Lösung zu wenig Wasser genommen, so erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer Gallerte. Bei Anwendung von relativ zu viel Alkali tritt, wie schon Berzelius angiebt, dasselbe ein. (Vgl. Poggend. Ann. **10**. 225; **12**. 426.)

** Vor dem Ausfällen mit Salzsäure noch schwefligsaures Natron zuzusetzen, wie vorgeschlagen wurde, fand Vf. zwecklos. Die Wirkungslosigkeit dieses Zusatzes ist auch erklärlich durch die Zerstörung der schwefligen Säure durch das Chlor der Bleichlauge.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 45. Chemisches 7. November 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. Beetz, Ueber den *elektrochemischen Vorgang an einer Aluminiumanode.* Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure wurde der an der Aluminiumanode auftretende Sauerstoff stets zu gering gefunden. Dieser Sauerstoff wird theils gasförmig abgeschieden, theils ist er in der durch Auflösung des Aluminiums entstandenen Thonerde enthalten, theils endlich in der Oxydschicht, welche das Aluminium überzieht. Denn als solche glaubt Vf. den äusserst schlecht leitenden Ueberzug ansehen zu müssen, welcher sich auf der Aluminiumanode bildet und dadurch die Stromstärke auf eine sehr geringe Grösse herabdrückt. Obgleich die Natur dieses Ueberzuges nicht mit voller Bestimmtheit festgestellt werden konnte, so geht doch aus einigen Versuchen des Vfs. hervor, dass die Annahme, er bestehe aus Thonerde, wahrscheinlich die richtige ist. Rechnet man die Mengen des unter den genannten drei Formen abgeschiedenen Sauerstoffes zusammen, so erhält man in der Regel zu wenig. Vf. fand, dass dieses Deficit von der Stromstärke und der Gestalt der Anode abhängig ist, insofern es um so kleiner wird, je lebhafter die Gasentwickelung von Statten geht. Bei Anwendung von 10 Bunsen'schen Elementen verschwand das Deficit gänzlich. Hiernach erklärt sich die Sache wahrscheinlich dadurch, dass bei einer zu spärlichen Sauerstoffentwickelung die kleinen Bläschen desselben von der Leitungsflüssigkeit in der Umgebung der Anode absorbirt werden und dann zum Theil in die Luft entweichen. Es kann nach den Ergebnissen der von dem Vf. ausgeführten Versuche kein Zweifel an der Richtigkeit des elektrodynamischen Gesetzes bei der Elektrolyse an Aluminiumelektroden mehr bestehen. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 2. 94.)

O. Lehmann, Ueber *physikalische Isomerie.* Unter diesem Namen fasst Vf. die gewöhnlich in der organischen Chemie mit demselben bezeichneten Erscheinungen, die Allotropie, die Polymorphie und die drei Aggregatzustände eines Körpers zusammen u. denkt sich dieselbe dadurch bedingt, dass eine grössere oder kleinere Anzahl gleichartiger chemischer Moleküle sich zu einem physikalischen zusammenlagern, ganz analog wie sich verschiedenartige Moleküle zu Molekülverbindungen vereinen. Doch unterscheidet er zwei verschiedene Arten der physikalischen Isomerie; bei der einen sind die Theilmoleküle nur verschieden angeordnet (physikalische Metamerie), bei der anderen haben die physikalischen Moleküle verschiedene Grösse (physikalische Polymerie). Die verschiedenen Aeusserungen dieser Zustände und die Mittel dieselben zu erkennen, werden an Beispielen besprochen. (Ztschr. f. Krystallogr. 1. 97; Beibl. z. Ann. Phys. Chem. 1. 481.)

3. Anorganische Chemie.

B. Delachanal, Ueber den *Gehalt der Lösungen des Kaliumsulphocarbonates* nach ihrem aräometrischen Grade und spec. Gew. Vf. hat folgende Tabelle berechnet, welche für praktische Zwecke mitunter von Vortheil sein kann.

Grade nach Bé.	Dichte	KS, CS_2 p. c.	CS_2 p. c.	Grade nach Bé.	Dichte	KS, CS_2 p. c.	CS_2 p. c.
1	1,007	1,1	0,45	28	1,240	32,3	13,18
2	1,014	2,1	0,86	29	1,251	33,6	13,71
3	1,022	3,1	1,27	30	1,262	35,0	14,28
4	1,029	4,2	1,71	31	1,273	36,5	14,89
5	1,036	5,2	2,12	32	1,284	37,8	15,42
6	1,044	6,3	2,57	33	1,296	39,2	15,99
7	1,052	7,4	3,02	34	1,308	40,7	16,60
8	1,060	8,4	3,43	35	1,320	42,0	17,13
9	1,067	9,6	3,92	36	1,332	43,5	17,70
10	1,075	10,7	4,37	37	1,345	44,8	18,28
11	1,083	11,7	4,77	38	1,357	46,2	18,85
12	1,091	12,8	5,22	39	1,370	47,5	19,38
13	1,100	13,9	5,67	40	1,383	48,9	19,95
14	1,108	15,0	6,12	41	1,397	50,4	20,56
15	1,116	16,1	6,57	42	1,410	51,8	21,13
16	1,125	17,3	7,06	43	1,424	53,3	21,75
17	1,134	18,5	7,55	44	1,438	54,9	22,40
18	1,143	19,6	8,00	45	1,453	56,4	23,01
19	1,152	20,8	8,49	46	1,468	57,8	23,58
20	1,161	22,0	8,98	47	1,483	59,4	24,23
21	1,171	23,2	9,47	48	1,498	60,8	24,80
22	1,180	24,4	9,96	49	1,514	62,3	25,42
23	1,190	25,8	10,53	50	1,530	63,7	25,99
24	1,199	27,1	11,06	51	1,546	65,1	26,56
25	1,209	28,5	11,63	52	1,563	66,5	27,13
26	1,219	29,8	12,16	53	1,580	68,0	27,74
27	1,229	31,1	12,69				

(Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 141.)

Schlagdenhauffen und **F. Wurtz**, Ueber das *Verhalten von Sulphocyankalium und -ammonium bei Gegenwart von Oxysäuren und einigen Metallsäuren*. (J. Pharm. Chim. [4] **26**. 49. 312.)

Battandier, Ueber die *Zersetzung des Jodkaliums durch das Licht und die Kohlensäure der Luft* (1876. 705). Um sich zu überzeugen, dass die leuchtenden, und nicht die Wärmestrahlen des Sonnenlichtes die Zersetzung des Jodkaliums mit veranlassen, stellte Vf. vier Versuche an, indem er die Jodkaliumlösung 1. in einen mit Russ geschwärzten Ballon, 2. in einen gelben, 3 in einen blauen und 4. in einen weissen Glasballon brachte. In 1 und 2 wurde keine Zersetzung beobachtet, in 3 eine geringe, in 4 dagegen unter gleichen Umständen eine sehr bedeutende Zersetzung. Dieselbe Lösung wurde endlich im Schatten einer Temperatur von 70° ausgesetzt, ohne dass sie sich veränderte. Nach Vidau erfolgt die Zersetzung in einer gesättigten Lösung, welche mit überschüssigem kaustischen Kali versetzt ist. Vf. hat den Versuch unter diesen Umständen öfter wiederholt, doch immer ohne Erfolg. Er wies ferner nach, dass bei der Zersetzung weder Kohlenoxyd noch Kohlenwasserstoffe auftreten, dass daher nur eine einfache Deplacirung von Jodwasserstoffsäure durch Kohlensäure eintritt und dass erstere dann in dem Maasse, wie sie sich bildet, durch das Licht zersetzt wird. (J. Pharm. Chim. [4] **26**. 341.)

E. Drechsel, Ueber die *Ausfällung des Kalkes durch kohlensaure Alkalien*. Nach den bisherigen Angaben erfolgt die Fällung des kohlensauren Kalkes erst nach längerer Zeit resp. beim Erhitzen vollständig (Fresenius, Divers) oder es soll gar der kohlensaure Kalk in alkalischen Flüssigkeiten, namentlich Kalkwasser, in der Kälte so löslich sein, dass er sich beim Erhitzen als Niederschlag neben Kalkhydrat ausscheidet (Hofmeister). Vf. hat diesen Gegenstand von Neuem erörtert und gefunden, dass die Abscheidung des kohlens. Kalkes aus Kalklösungen schon nach 15 Minuten eine so gut wie ganz vollständige ist, wenn man durch heftiges Schütteln während dieser Zeit den Krystallisationsprocess beschleunigt; ferner dass es gleichgültig ist, ob man zum Fällen kohlensaures Natron oder kohlensaures Ammon anwendet, ob Ammoniak vorhanden ist oder nicht. Dabei muss man aber Sorge tragen, dass namentlich zu Anfang nur ein geringer Niederschlag vorhanden ist in Gegenwart des überschüssigen kohlensauren Alkalis. Unter diesen Umständen wird derselbe schon nach 3—5 Min. langem Schütteln völlig krystallinisch u. die späteren Niederschläge werden, wenn man sie mit ihm heftig durchschüttelt, fast augenblicklich krystallinisch. Nach viertelstündigem heftigen Schütteln trübt sich alsdann das Filtrat beim Kochen nicht im Geringsten. Vernachlässigt man aber die angegebenen Vorsichtsmaassregeln, so ist Letzteres

nicht der Fall. Das Filtrat setzt beim Erhitzen mehr oder weniger kohlensauren Kalk ab. — Versetzt man eine Lösung des gewöhnlichen käuflichen kohlensauren Ammons in Ammoniakwasser mit überschüssigen Chlorcalcium und schüttelt, bis der Niederschlag völlig krystallinisch geworden ist, so giebt das Filtrat schon bei gelindem Erwärmen nicht blos eine Trübung, sondern sogar eine starke Fällung, wenn man einen genügenden Ueberschuss von Chlorcalcium zusetzt und eine frisch bereitete Lösung des Ammonsalzes angewendet hat. Allein auch in diesem Falle ist von einem in Lösung gebliebenen Antheile des kohlens. Kalkes nicht die Rede; das in Lösung befindliche Kalksalz, welches beim Kochen unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk zersetzt wird, ist vielmehr carbaminsaurer Kalk, welcher aus carbamins. Ammon entsteht, das sich in der ammoniakalischen Lösung gebildet hat. — Nach einer anderen Angabe von Hofmeister soll der kohlens. Kalk in Flüssigkeiten, welche freies Kali, Natron oder Kalkhydrat enthalten, löslicher sein als in reinem Wasser. Um diese Frage zu entscheiden, hat Vf. einen zweckentsprechenden, allerdings sehr complicirten Apparat construirt. Aus allen Versuchen ergab sich dasselbe Resultat, nämlich dass der kohlens. Kalk im directen Gegensatze zu Hofmeister's Angaben in alkalischen Flüssigkeiten fast absolut unlöslich ist. (J. pr. Chem. [N. F.] **16.** 169.)

Norris, Ueber gewisse *moleculare Veränderungen im Eisen und Stahl beim Erhitzen und Abkühlen.* (Proc. Roy. Soc. **26.** 127; Beibl. z. Ann. Phys. Chem. **1.** 515.)

Ph. de Clermont und **H. Guiot**, Ueber das *Schwefelmangan.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12.** 111; C.-Bl. 1877. 338.)

G. Vortmann, Zur Kenntniss d. *Kobaltammoniumverbindungen.* Forts. v. S. 225. Octaminpurpureochlorid, Octaminroseochlorid, Praseokobaltchlorid, Melanochlorid, Octaminsulphat, saures Octamincarbonat, neutrales Octamincarbonat, kohlens. Octaminsulphat. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1451.)

S. Natanson und **G. Vortmann**, Ueber *Phosphorzinn.* Dasselbe wurde nach folgenden Methoden dargestellt: 1. Erhitzen eines Gemenges von 3 glasiger Phosphorsäure mit 1 Kohle und 6 Zinn. 2. Zusammenschmelzen von glasiger Phosphorsäure mit Zinn. 3. Ueberleiten von Phosphordampf über geschmolzenes Zinn im Wasserstoffstrome. 4. Aufwerfen von Phosphor auf geschmolzenes Zinn. Das Product war silberweiss, von blättrig-krystallinischem Gefüge und löste sich in Salzsäure unter Phosphorwasserstoffentwickelung auf. Die Analyse des nach 1. dargestellten Phosphorzinns ergab 97,97 Sn und 1,52; 1,37 P. Spec. Gew. 6,793. Beim Glühen im Wasserstoffstrome giebt es 0,997 p. c. Phosphor ab. Wird dieses Phosphorzinn mit Salpetersäure kurze Zeit erhitzt und soviel Salzsäure zugegeben, dass die durch Zinnsäure trüb gewordene Flüssigkeit sich eben klärt, und dann längere Zeit gelinde erhitzt, so hinterbleibt ein, aus kleinen, gelblich metallisch glänzenden Blättchen bestehender Rückstand, der mit Wasser gut ausgewaschen u. in gelinder Wärme getrocknet bei der Analyse folgenden Gehalt an Zinn ergab: 74,979 und 75,028 p. c. Diese Verbindung wird durch Salpetersäure erst nach sehr langem Kochen angegriffen, in Salzsäure löst sie sich unter Phosphorwasserstoffgasentwickelung auf, und scheidet zugleich einen gelben, pulverigen Körper ab, der bei Zusatz von Salpetersäure sich ebenfalls löst. Wurde eine gewogene Menge der Substanz mit Salzsäure längere Zeit gekocht und dann mit Salpetersäure behandelt, so wurden in der Lösung 5,7848 p. c. Phosphor gefunden, die nicht als Phosphorwasserstoffgas entwichen waren. Wurde die Verbindung mit Kalilauge gekocht, so entstand unter Phosphorwasserstoffgasentwickelung eine bräunlichgelbe Lösung, während gleichzeitig silberweisse Blättchen ungelöst blieben. Diese wurden zu wiederholten Malen mit Kalilauge gekocht, sodann mit Wasser ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet. Sie enthielten: 79,527 p. c. Zinn. Die Formel Sn_3P würde 78,89 p. c. Zinn verlangen — Das nach der zweiten Methode erhaltene Phosphorzinn ergab einen Gehalt von 0,746 und 0,827 p. c. P. Die dritte Methode liefert ein Product von der Zusammensetzung 96,551 Sn und 2,856 P. — Die vierte Darstellungsmethode ergiebt auch Phosphorzinn von kleinblättrigem Gefüge. Die im Handel vorkommenden zwei Sorten von Phosphorzinn sind ebenfalls silberweise Massen mit blättrigem Bruche und enthalten: (No. 0) 95,904 p. c. Sn und (No. 1) 98,9 p. c. Sn. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1459.)

4. Organische Chemie.

A. v. Grote und **B. Tollens**, Einiges über *Lävulinsäure.* Die Vff. theilen die folgenden Beobachtungen, welche eine Vervollständigung ihrer früheren Untersuchungen (1874. 758) bilden, jetzt mit, da Conrad vor Kurzem (Ann. Chem. **188.** 223) die Meinung ausgesprochen hat, die Lävulinsäure sei wahrscheinlich identisch mit der von ihm sowie früher von Nöldecke erhaltenen Säure $C_5H_8O_3$ oder β-Acetylpropionsäure, und weil die jetzt erhaltenen Daten Hülfe bei der Identitätsprüfung leisten werden. Zuvörderst wird die Darstellung in etwas vereinfachter Form aus 1000 Candiszucker, 1000 Grm. Wasser und 100 Grm. roher engl. Schwefelsäure beschrieben. Die erhaltene reine Säure besitzt den Schmelzp. 33,5°. Sie ist krystallinisch und ihre Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskope als Rhomben von 41,5 und 142,5°. Dargestellt wurden der Aethylester, $C_5H_7O_3.C_2H_5$, und das Calciumsalz,

$(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$. Die Beschreibung dieser Verbindungen ergiebt, dass ein grosser Theil der Eigenschaften mit den von Nöldecke und Conrad an der β-Acetopropionsäure beobachteten übereinstimmt. Als Differenz könnte man den Wassergehalt der Calciumsalze hervorheben, denn das Nöldecke'sche Salz scheint wasserfrei zu sein. Ob diese Verschiedenheiten auf verschieden weit getriebene Reinigung der beiden Säuren beruhen und die Säuren selbst identisch sind oder ob sie sich schliesslich als verschieden erweisen, muss die Untersuchung der Zersetzungsproducte zeigen, und in dieser Hinsicht möchten sich die Vff. das Studium der Lävulinsäure reserviren. Schliesslich sprechen sich die Vff. noch über die Entstehung der Lävulinsäure aus. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1440.)

Al. Naumann, Ueber *Destillation von Benzol, Toluol und Xylol* durch eingeleiteten Wasserdampf. Diese Untersuchung hatte den Zweck, für Gemenge von Wasser mit Benzol, mit Toluol und mit Xylol neben den Siedetemperaturen auch das Mengenverhältniss kennen zu lernen, in welchem Wasser und die genannten Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigen und im Destillate vorfinden. Es hat sich für jedes der untersuchten Flüssigkeitsgemenge eine constante Siedetemperatur sowie auch ein constantes Mengenverhältniss der beiden überdestillirenden Bestandtheile ergeben, und zwar unabhängig von der Schnelligkeit der Destillation sowie von anderen besonderen Verhältnissen des Versuches. Aus den der Arbeit beigegebenen Tabellen leiten sich folgende Mittelwerthe für die Siedetemperaturen und das Mengenverhältniss der Bestandtheile der Destillate ab:

	Siedetemperaturen des Flüssigkeitsgemenges	Siedetemperaturen des Dampfgemenges	Unterschied
Benzol und Wasser:	68,5°	69,1°	0,6° des Benzols allein 79,5°
Toluol und Wasser:	82,4°	84,1°	1,7° des Toluols allein 108,5°
Xylol und Wasser:	89,0°	91,5°	2,5° des Xylols allein 135,5.

Die Siedetemperatur der Gemenge liegt also in allen Fällen noch niedriger als diejenige des Bestandtheiles vom niedrigeren Siedepunkte. Es hat dies wohl darin seinen Grund, dass die Anziehung der betreffenden ungleichartigen Moleküle geringer ist, als diejenige der gleichartigen unter sich, wie auch die Nichtmischbarkeit der Bestandtheile bezeugt. Der bei den verschiedenen Flüssigkeitsgemengen verschieden grosse Ueberschuss der Temperatur der Dämpfe über diejenige der Flüssigkeit ist besonders auffällig. Der Unterschied nimmt bei den verschiedenen Gemengen zu mit der Annäherung des Siedepunktes an denjenigen des Wassers. Die Vermuthung, dass vielleicht die Abkühlung von aussen dabei eine Rolle spiele und dann das nämliche Gemenge bei anderen Abkühlungsverhältnissen eine Aenderung des Temperaturunterschiedes zeigen würde, wurde wenigstens insofern durch den Versuch bestätigt, als bei Anwendung eines Siedegefässes von geringeren Dimensionen für das Toluolwassergemenge der Temperaturunterschied zwischen Dampf und Flüssigkeit 1° betrug gegen 1,6—1,8° bei den Versuchen. — Die Mengenverhältnisse der Bestandtheile der Destillate sind folgende:

	Wasser	Benzol	Toluol	Xylol
Volume	100	8,5	21,2	44
Moleküle . . .	1,00	2,4	0,79	0,56
	0,41	1	—	—
	1,24	—	1	—
	1,78	—	—	1

Für die Umrechnung der Volume in das Verhältniss der Anzahl der Moleküle sind die bei 20° bestimmten Dichten benutzt worden. Dass das Verhältniss der auf je 1 Molekül der verschiedenen Kohlenwasserstoffe übergehenden Moleküle Wasser = 0,42 : 1,42 : 1,78 nahezu = 1 : 3 : 4, sich also in einfachen ganzen Zahlen ausdrücken liesse, glaubt Vf. nur als einen Zufall ansehen zu sollen. Zwischen Wasser und den einzelnen Kohlenwasserstoffen besteht kein einfaches Molecularverhältniss. Die mitgetheilten Versuchsergebnisse gestatten im Vereine mit den betreffenden Dampfspannungen auf die relative Molecularconstitution der Dämpfe zu schliessen. Vf. verschiebt dies bis zur experimentellen Ergänzung noch fehlender Beobachtungen, insbesondere auch bezüglich der Dampfspannungen von Toluol und Xylol, um eine grössere Anzahl von chemischen Verbindungen in das Bereich der vergleichenden Betrachtung ziehen zu können. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1421.)

E. Drechsel, Ueber einige *neue carbaminsaure Salze*: carbaminsaures Ammon, Kalk, Strontian, Baryt, Lithion, Natron, Kali, Thalliumoxydul. Alle bis jetzt untersuchten carbaminsauren Salze zeigen beim Erhitzen das gleiche Verhalten: Sie zerfallen in cyansaures Salz und Wasser nach der Gleichung $NH_2.CO.OR' = NCOR' + H_2O$. Auch das carbaminsaure Ammon zersetzt sich in dieser Weise, aber das dabei entstehende cyans. Ammon verwandelt sich sofort in Harnstoff, während die cyansauren alkalischen Erden in Cyamide und Kohlensäure zerfallen. Des Vfs. Untersuchung ergab ferner, dass die carbaminsauren

Salze durchaus nicht so unbeständig sind, als man bisher annehmen zu müssen glaubte, dass sie vielmehr unter Umständen eine ganz bemerkenswerthe Beständigkeit besitzen. Weiter wurde festgestellt, dass die Verwandtschaft der Kohlensäure zum Ammoniak so ausserordentlich gross ist, dass beide sich selbst in Gegenwart der stärksten Basen zu Carbaminsäure vereinigen, und dies ist ein unwiderleglicher Beweis für die schon früher vom Vf. aufgestellte Behauptung, dass sich Carbaminsäure überall bildet, wo Kohlensäure und Ammoniak zusammentreffen, und zwar nicht nur im Entstehungszustande, sondern auch, wenn sie bereits fertig gebildet miteinander in Berührung kommen. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 180.)

W. E. Halse und **J. Steiner**, Ueber einen *optisch unwirksamen Zucker*. Die Vf. hatten eine Flüssigkeit aus einem Schiffe, welches Rohrzucker aus den englischen Colonien geladen hatte, zu untersuchen. Dieselbe verhielt sich wie eine Lösung von Zucker in Seewasser, war dunkelbraun gefärbt, hatte einen süsssalzigen Geschmack und einen melassenähnlichen Geruch. Die Analyse ergab 42,50 organische Substanz, 51,75 Wasser und 5,75 Asche. Die Asche bestand aus den mineralischen Substanzen des Meerwassers und denen des löslichen Theiles der Zuckerasche. Die Flüssigkeit wurde mit basisch essigsaurem Blei geklärt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat in der üblichen Weise geprüft. Es reducirte zwar die Kupferlösung in dem Maasse, wie es einem Zuckergehalte von 7,70 p. c. entspricht, zeigte aber keine Einwirkung auf das polarisirte Licht. Dasselbe Resultat erhielt man mit der ungeklärten Flüssigkeit. Bezüglich der Natur des Zuckers lässt sich entweder annehmen, dass er eine Mischung von Lävulose und Dextrose oder Lävulose und Saccharose in einem solchen Verhältnisse sei, dass die Drehung beider sich gerade compensire; oder aber es liegt ein einfacher Zucker vor, welcher auf das polarisirte Licht überhaupt keine Wirkung übt. Um hierüber zu entscheiden, wurde ein Theil des Zuckers mit Hefe versetzt und einige Zeit nach eingetretener Gährung abermals polariskopisch geprüft. Auch jetzt wurde keine Drehung beobachtet. Wenn ein Gemisch von Lävulose und Dextrose vorgelegen hatte, so hätte eine Linksdrehung beobachtet werden müssen, da die Dextrose zuerst und rascher vergährt. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde mit verdünntem Kali versetzt und erhitzt, um Lävulose, wenn sie vorhanden wäre, zu zerstören und eine Rechtsdrehung zu erhalten. Auch hier war das Resultat ein negatives, Der Zucker scheint hiernach kein Gemenge von zwei bekannten Arten, sondern eine wirklich neue optisch inactive Zuckerart zu sein. (Chem. N. **36**. 107.)

B. Tollens, Ueber die *specifische Drehung des Rohrzuckers*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1403.)

M. Schmitz, Ueber das *specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1414.)

H. Pellet, *Einfluss der Alkalinität verschiedener Substanzen auf das Rotationsvermögen des Zuckers*. Verschiedene Autoren, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, sind zu abweichenden Resultaten gelangt. Bodenbender nimmt an, dass die Alkalien auf das Rotationsvermögen proportional ihrem chemischen Aequivalente wirken u. dass

	Beobachtet	Berechnet
1 Thl. Kalk wirkungslos macht	1,12 Thle. Zucker	—
„ Baryt „	0,426 „	0,410
„ Strontian „	0,597 „	0,605

wonach 28 Thle. Kalk, 76,76 Baryt und 51,7 Strontian das gleiche Gewicht Zucker, nämlich 31,35 Thle. unwirksam machen würden. Für Kali berechnet sich 1 Theil = 0,69 Zucker u. für Natron 1 Theil = 1,00 Thle. Zucker. — Sostmann hat gezeigt, dass das kohlens. Natron in conc. Flüssigkeiten stärker auf das Rotationsvermögen einwirkt als in verdünnten. Die Resultate des Vfs. sind folgende:

Einfl. von 1 Grm. folgender Substanzen:	auf Zuckerlösungen von 17,3 p. c.	auf Zuckerlösungen von 5,4 p. c.
Kohlens. Natron	0,132	0,040
Kryst. phosphors. Natron	0,036	0,016
Natron (Na_2O)	0,450	0,14
Ammoniak (NH_3)	0,085	0,073
Kohlens. Ammoniak	0,067	0,040
Kali (K_2O)	0,50	0,17
Kohlens. Kali	0,065	0,044
Kalk	1,00	0,9
Baryt	0,43	0,19

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass keine Relation zwischen der Einwirkung der Alkalien auf den Zucker und ihrem Aequivalente existirt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 250.)

L. Barth und **H. Weidel**, Ueber die *Einwirkung der Salzsäure auf das Resorcin*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1464; C.-Bl. 1877. 612.)

H. J. Smith, Beiträge zur Kenntniss der *drei isomeren Oxybenzoësäuren*. Die Versuche des Vf's. bestätigen die bereits mehrfach ausgesprochene Erfahrung, dass die Salicyl- und Paraoxybenzoësäure in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen, während die isomere Oxybenzoësäure darin von beiden beträchtlich abweicht Durch Einwirkung von trocknem Ammoniak in der Hitze zerfallen Salicyl- und Paraoxybenzoës. in Kohlensäure und Phenol, während die weit stabilere Oxybenzoësäure hierbei das Nitril liefert. Ferner verhalten sich die drei Säuren verschieden bei der trocknen Destillation mit Rhodankalium. Auch hier liefert nur die Oxybenzoësäure das Nitril, während Salicyl- und Paraoxybenzoësäure sich in Kohlensäure und Phenol spalten. Das Nitril der Oxybenzoësäure ist ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper, der bei 82° schmilzt. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht ein Mononitrosubstitutionsproduct, welches beim Kochen mit Alkalien eine Nitrooxybenzoësäure liefert. Durch Einwirkung von Schwefels. auf das Nitril erhält man wahrscheinlich ein Gemenge von Monooxysulphobenzoësäure und Monooxydisulphobenzoësäure, welches beim Schmelzen mit Kalihydrat grösstentheils Oxybenzoësäure liefert, während nur ganz geringe Mengen Dioxybenzoësäure zu entstehen scheinen. Die genaue Untersuchung der Sulphosäuren wird leider dadurch sehr erschwert, dass weder die Sulphosäuren selbst noch deren Salze als krystallisirte Körper erhalten werden können. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 218.)

Jul. Hessert, Ueber den *Aldehyd der Phtalsäure*. Die Hoffnung nach der vor Kurzem (S. 212) beschriebenen Methode grössere Mengen *Phtalsäurealdehyd* mit Leichtigkeit darstellen zu können, hat sich nicht erfüllt. Befriedigendere Resultate erhielt man durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ätherische Lösung von Phtalylchlorid, indem aus 10—12 Grm. Chlorid 4—5 Grm. Aldehyd gewonnen wurden. Der Phtalsäurealdehyd geht, wie schon erwähnt, durch Behandlung mit Kalilauge in eine neue Säure über; in derselben Weise wirken auch, wie jetzt festgestellt ist, die kohlensauren Alkalien. Die Säure ist *Phtalaldehydsäure*. Sie ist in kaltem Wasser viel weniger löslich als der Aldehyd, löst sich jedoch leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 118°, röthet Lackmus stark und löst sich unter Aufbrausen in kohlensauren Alkalien. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich. Sie ist eine einbasische Säure, über deren Constitution etwas Gewisses nicht früher festgestellt werden kann, bevor nicht der Phtalaldehyd selbst untersucht sein wird Mit Natriumamalgam giebt der Phtalaldehyd ein krystallinisches Reductionsproduct, dessen Analyse jedoch nicht den erwarteten Alkohol der Phtalsäure ergab, sondern zu einer Formel führte, die 1 Atom Wasserstoff weniger enthält, also $C_8H_9O_3$ sein würde. Die Formel dieses Reductionsproductes muss demnach verdoppelt werden, woraus sich die Constitution

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2OH & CHOH \\ CH\ OH & -CHOH \end{matrix} > C_6H_4$$

ergiebt. Während sich also bei der Reduction die eine Seitenkette des Phtalylaldehydes wie ein normales Aldehydradical verhält und ein primäres Alkoholradical liefert, verhält sich die andere wie das Radical eines Ketons und verankert bei der Reduction 2 Moleküle des Aldehyds zu einem Pinakon. Das *Phtalylpinakon* bildet schöne weisse Nadeln, die bei 197° schmelzen. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform. Ausser dem Phtalylpinakon tritt bei der Reduction durch Natriumamalgam noch ein anderes Reductionsproduct auf, welches bei der Analyse Zahlen ergab, die bequem zu der Formel eines Aldehydalkoholes der Phtalsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2OH \\ COH \end{matrix}$, führen. Bei der Oxydation mit übermangans. Kali liefert dieser Körper wieder Phtalsäure. Mit Ammoniak u. Schwefelammonium eingeschlossen und längere Zeit auf 240° erhitzt, geht der Phtalylaldehyd in einen krystallinischen Körper über, der in Wasser, Alkohol, Aether u. Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich ist, sich aber in kochendem Eisessig löst und daraus beim Erkalten in sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 260° noch nicht schmelzen, abscheidet. Eine Analyse dieses Körpers liegt noch nicht vor. Mit Anilin endlich giebt der Phtalaldehyd beim Erhitzen auf 200—220° eine Verbindung von der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} CH.NC_6H_5 \\ COH \end{matrix}$, welche aus heissem Alkohol in sehr schönen Blättchen krystallisirt, sehr löslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Benzol und Chloroform ist; Schmelzpunkt 160°. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1445.)

C. Tanret, Ueber das *krystallisirte Ergotinin*. Unter dem Namen *Ergotin* kennt man verschiedene Substanzen. 1831 gab Wiggers diesen Namen einer harzigen Substanz, welche er durch Fällung des alkoholischen Mutterkornauszuges durch Wasser erhielt. 10 Jahre später ertheilte Bonjean denselben Namen einem wässrigen Extracte des Mutterkornes. 1865 kündigte Wenzell die Existenz zweier organischen Basen im Mutterkorn an, welche er *Ecbolin* und *Ergotin* nannte. Manassevitz wiederholte Wenzell's Versuche und erklärte in Folge dessen das Ecbolin für identisch mit dem Ergotin. 1875 zeigten Dragendorff und Padizowski, dass das active Princip des Mutterkornes eine in Alkohol unlösliche Säure ist, welche sie *Sclerotinsäure* nannten. Endlich hat Buchheim aus seinen Untersuchungen ge-

schlossen, dass das Mutterkorn seine Wirkung keinem besonderen Bestandtheile, sondern seiner ganzen Zusammensetzung verdanke. Vor zwei Jahren beschrieb Vf. ein neues festes Alkaloid aus dem Mutterkorne, welches er, um Verwechslungen zu vermeiden, *Ergotinin* nannte (1876. 21). Bezüglich dieser Untersuchung hat man hervorgehoben, dass, nachdem Wenzell bereits zwei Alkaloide im Mutterkorne entdeckt habe, das Ergotinin eines der beiden, also entweder Ecbolin oder Ergotin sein müsse. Uebrigens ist nach Dragendorff das Ergotin nichts Anderes als ein Gemenge von Sclererythrin mit anderen Substanzen. Hiergegen bemerkt Vf., dass das Ergotin von Wenzell nur als ein schwarzbraunes in Alkohol und Wasser lösliches, in Aether und Chloroform unlösliches Pulver beschrieben wird, dass dagegen sein Ergotinin ein weisser krystallisirter, in Alkohol und Wasser unlöslicher, in Aether und Chloroform sehr leicht löslicher Körper ist; das Sclererythrin von Dragendorff ist eine schön roth gefärbte Substanz. Es folgt nun eine weitere Beschreibung des Ergotinins, auf welche wir verweisen. (J. Pharm. Chim. [4] **26**. 320.)

M. Salzmann und **H. Wichelhaus**, Zur Kenntniss des *Euxanthons*. Das Euxanthon wird bekanntlich aus Euxanthinsäure gewonnen, welche an Magnesium gebunden den Hauptbestandtheil des aus Indien kommenden gelben Farbstoffes Purree (jaune indien) ausmacht. Gereinigte Euxanthinsäure wurde analysirt und ergab Zahlen, welche mit Baeyer's Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$ stimmen. Sie wurde durch Lösen in conc. Schwefelsäure u. Ausfällen mit Wasser in Euxanthon, $C_{13}H_8O_4$, umgewandelt. Die Ausbeute an Roheuxanthon aus dem Jaune beträgt etwa 30 p. c. Mit Natriumamalgam giebt das Euxanthon ein schon von Baeyer beobachtetes Reductionsproduct, welches in seinem Verhalten an das Hydrochinon und die Bildung des Chinhydrons erinnert. Ein anderes Reductionsproduct durch Zinkstaub erhalten (früher von Baeyer, sowie von Graebe und Liebermann beobachtet), stellte sich als ein krystallinisch erstarrender, gelblich gefärbter Körper dar, dessen Schmelzpunkt 86 bis 88°, Siedep. 310—312° war. Die Analysen, verbunden mit der Dampfdichtebestimmung, ergaben die Formel $C_{13}H_8O$. Ausser diesem Körper fand sich unter den Producten der Einwirkung des Zinkstaubes noch Benzol, Phenol und ein Gemenge einer zwischen 78 und 82° schmelzenden Substanz, welche in ihren Eigenschaften sehr an Diphenyl erinnerte. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder Uebermangansäure wurde aus der Verbindung $C_{13}H_8O$ ein Product erhalten, welches in langen feinen, fast weissen, distelkopfartig gruppirten Nadeln krystallisirt, sich in heisser Salpetersäure, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst, in Ligroin und heissem Wasser schwer löslich ist. Schmelzp. 170—171°. Formel $C_{13}H_8O_2$. Sowohl $C_{13}H_8O$ als auch $C_{13}H_8O_2$ geben mit rauchender Salpetersäure ein Nitroproduct, $C_{13}H_6O_2(NO_2)_2$. Ferner wurde aus ersterem ein Bromproduct, $C_{13}HBr_7O$, und ein zweites, $C_{13}H_2Br_6O$, erhalten. Das Euxanthon giebt mit überschüssigem Acetylchlorid behandelt *Acetyleuxanthon*, $C_{13}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. Baeyer hat nach seinen Beobachtungen die Constitution des Euxanthons durch die Formel

$$CO\begin{matrix} C_6H_4 . OH \\ \\ C_6H_3 < \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} > \end{matrix}$$

wiedergegeben und dasselbe für ein Resorcin-Carboneïn erklärt. Die Formel ist nach der Darstellung des Diacetyleuxanthons nicht mehr haltbar. Auch spricht das Verhalten des Reductionsproductes mittels Natriumamalgam mehr für eine hydrochinonartige, als für eine dem Resorcin entsprechende relative Stellung der Sauerstoffatome in den Benzolkernen; dazu kommt, dass Baeyer beim Schmelzen des Euxanthons mit Kali in der That Hydrochinon erhielt. Die Vff. glauben daher, dass das letztere Dioxyl des Benzols zu Grunde zu legen ist und dass die Constitution des Euxanthons ihren Ausdruck in der Formel

$$CO\begin{matrix} C_6H_3 . OH \\ > O \\ C_6H_3 . OH \end{matrix}$$

findet. Mit derselben lässt sich Alles erklären. Das Reductionsproduct durch Zinkstaub ist als Carbodiphenylen,

$$CO\begin{matrix} C_6H_4 \\ \rangle \\ C_6H_4 \end{matrix}$$

, das Oxydationsproduct desselben als Carbodiphenylenoxyd,

$$CO\begin{matrix} C_6H_4 \\ \rangle O \\ C_6H_4 \end{matrix}$$

, und das Euxanthon selbst als ein Carboneïn des Hydrochinons zu bezeichnen.

Synthetische Versuche haben bisher keinen bestimmten Erfolg gehabt. Die Vff. haben 2 Mol. Hydrochinon mit 1 Mol. Oxalsäure und Schwefelsäure bei 120—160° im Oelbade behandelt, die Schmelze mit Alkohol verdünnt und in Wasser gegossen. Es fallen rothe Flocken aus. Die Reaction von Schwefelsäure auf Oxalsäure und Resorcin haben sie auch versucht, aber nicht weiter erfolgt, da sich aus dem Einwirkungsproducte nichts Krystallisirtes ab-

scheiden liess. Inzwischen hat Claus (S. 599) darüber Näheres mitgetheilt und gezeigt, dass kein Euxanthon entsteht. Sie denken, die Synthese auf anderen Wegen noch weiter zu versuchen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1397.)

B. Corenwinder und **G. Contamine**, Untersuchungen über die *Phosphorsäure in der Ackererde.* (C. r. **85.** 501.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Ph. Falck, Ueber den *Uebergang des Chloralhydrates in den Harn.* Nach Einspritzungen von Chloral in die Venen eines Hundes konnte Vf. im Harne kein Chloral finden; derselbe gab mit Kalilauge versetzt und destillirt kein Chloroform. Dagegen fand sich im Harne die von Musculus und v. Mering entdeckte *Urochloralsäure.* Vf. konnte von derselben alle von den genannten Autoren gemachten Angaben vollständig bestätigen. Daraus geht hervor, dass das Chloral nicht gespalten wurde, sondern noch einen Bestandtheil aus dem Thierkörper aufnahm und mit diesem verbunden austritt. In der That zeigten auch weitere Versuche, dass 1 procentige Lösungen von Kalihydrat nicht mehr spaltend auf Chloral einwirken, eine solche Wirkung vom Blute also noch viel weniger erwartet werden kann. (D. Ztschr. f. pr. Med.; Med. C.-Bl. **15.** 715.)

C. O. Cech, Ueber das *Verhalten des Taurins im Organismus der Vögel.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1461.)

Bochefontaine und **Chabbert**, Ueber die *physiologische Wirkung des salicylsauren Natrons.* (C. r. **85.** 574.)

7. Analytische Chemie.

B. Delachanal und **A. Mermet**, Vollständige *Analyse der alkalischen Sulphide und Sulphocarbonate, Schwefelleber und anderer analoger industrieller Producte.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12.** 88.)

Alfr. Ditte, Ueber *Trennung des Eisens, Chroms und Urans.* (Ann. Phys. Chim. [5] **12.** 135; C.-Bl. 1877. 631.)

F. Bellamy, *Bestimmung der im Wasser gelösten Gase.* Wenn die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes einige Zeit nach dem Schöpfen vorgenommen wird, so ist dieselbe fehlerhaft, da die organische Substanz sich auf Kosten des Sauerstoffes oxydirt. Man kann diesen Fehler vermeiden, wenn man dem Wasser sogleich gewisse Substanzen zufügt, welche die Oxydation verhüten. Als besonders wirksam haben sich Alaun, schwefelsaure Thonerde und schwefels. Zink unter Zusatz von Ammoniak erwiesen. Man setzt zu 1 Lit. Wasser 8—10 C.-C. gesättigter Alaunlösung und 3—5 C.-C. Ammoniak oder 5 C.-C. einer Lösung von Ammoniumsulphat, welche auf 100 Thle. Wasser 5—6 Grm. enthält, oder endlich 5 C.-C. einer 8—10 proc. Lösung von Zinksulphat, immer unter Zusatz der genannten Menge Ammoniak. Auch Ammoniak allein verlangsamt die Absorption von Sauerstoff, doch wirkt es weniger sicher. Weitere Versuche haben ergeben, dass arsens. Natron und phosphors. Ammoniak unwirksam sind. Auch Carbolsäure wurde ohne Erfolg angewendet, sei es, dass sie in der That unwirksam ist oder dass sie beim Sieden des Wassers selbst den Sauerstoff fixirt. Vf. giebt eine nähere Anleitung über die Ausführung der Versuche und analytische Belege, welche die Wirksamkeit der von ihm gewählten Reagentien darthun. (J. Pharm. Chim. [4] **26.** 324.)

Holdefleiss, Eine abgekürzte Methode der *Rohfaserbestimmung.* (Landw. Jahrb. **6.** Suppl. 101; Ztschr. anal. Chem. **16.** 498.)

8. Technische Chemie.

H. R. Proctor, Wissenschaftliche Betrachtungen über die *Gerberei.* (Chem. News **36.** 137.)

H. Höfer, Die *Petroleumindustrie in Nordamerika.* (B.- und Hüttenm.-Ztng. **36.** 311. 317.)

Zur Kenntniss der Dextrose-Bestimmungen, mit besonderer Berücksichtigung der R. Sachsse'schen Methode,

von

F. Strohmer und A. Klauss.

(Schluss.)

Dagegen schien es uns von grosser Wichtigkeit, zu erfahren, ob die von Sachsse vorgeschlagene Methode geeignet sei, eine quantitative Bestimmung der Dextrose in den käuflichen Stärkezuckern zu ermöglichen.

Schon Fourcroy u. anderen Chemikern war es bekannt, dass Stärke mit Säuren behandelt, in gummiartige Stoffe übergeht. Als nun später Nasse in Folge hoher Gummipreise Gummi aus Stärke darzustellen versuchte, machte Kirchhoff in St. Petersburg, welcher mit Nasse arbeitete, 1811 die Entdeckung, dass Stärke, mit Säuren gekocht, Zucker giebt. Dies fiel bekanntlich in die Zeit der Continentalsperre.

Da man jenen Zucker irrthümlich für Rohrzucker hielt, während er Glykose ist, wurde es wünschenswerth, dieses Verfahren praktisch auszubeuten, und es entstanden in Folge dessen einige grössere Unternehmungen in dieser Richtung. Selbstverständlich fielen mit der Aufklärung dieses Irrthumes auch jene Fabriken und erst in neuerer Zeit eröffneten sich diesem Producte, begünstigt durch niedere Stärkepreise, in den Nahrungsgewerben neue Absatzgebiete u. gelangte in der Folge dieser junge Zweig der landwirthschaftlichen Industrie zu bedeutender Ausbildung u. Höhe. Deutschland (L. v. Wagner, Lehrbuch der Stärkefabrication, Braunschweig 1876) hat z. B. im Jahre 1874 in 47 Fabriken aus 41,75 Mill. Kilogrm. nasser und 5 Mill. Kilogrm. trockner Stärke 14,8 Mill. Kilogrm. Syrup und nahezu 11 Mill. Kilogrm. festen Traubenzucker erzeugt.

Obwohl man überall dort, wo Stärkezucker verwendet wird, denselben, und häufig sogar besser durch Rohrzucker ersetzen kann, so findet doch ersteres Product einestheils durch billigere Preise, anderentheils aus Unkenntniss der Käufer sein grösstes Absatzgebiet in den zymotechnischen Gewerben, und gerade diese Verwendung lässt es wünschenswerth erscheinen, eine Methode kennen zu lernen, welche die Bestimmung des Dextrosegehaltes käuflicher Stärkezucker ermöglicht.

Bei der Wahl derselben wird man sich aber immer einerseits von den Eigenschaften der Dextrose und andererseits den Eigenschaften jener Körper, welche diese letztere begleiten, leiten lassen müssen.

Die von Biot und Persoz herrührende Ansicht, dass die Stärke, bevor sie durch Einwirkung verdünnter Säuren (Essigsäure macht eine Ausnahme, da dieselbe bekanntlich nicht zuckerbildend wirkt) in Stärkezucker verwandelt wird, zuerst in Dextrin übergeht, welches in diesem Sinne nur als eine moleculare Modification der Stärke aufzufassen ist, so dass also aus Stärke durch directe Aufnahme von 4 Aeq. Wasser Glykose gebildet wird, dürfte heute sehr wenige Anhänger zählen.

Mulder (Journ. de Pharm. et de Chim. **38.** 419), sowie Musculus (Anal. de Chim. et Phys. 1860. 23), Letzterer gestützt auf Versuche, waren es, welche die Ansicht aussprachen, dass die Bildung von Dextrin und Glykose das Resultat einer Zersetzung nach folgender Gleichung sei:

$$\underbrace{3\,C_6H_{10}O_5}_{\text{Stärke}} + H_2O = \underbrace{2\,C_6H_{10}O_5}_{\text{Dextrin}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Glykose}}$$

oder

$$3(C_{12}H_{10}O_{10}) + 2\,HO = 2\,C_{12}H_{10}O_{10} + O_{12}H_{12}O_{12}.$$

Der interessante Streit, der sich hierüber zwischen A. Payen (Compt. rend. **53.** 1217 und 1865) und Musculus (Ebend. **54.** 194) in der französischen Akademie

entspann, führte zu keiner definitiven Entscheidung, und die Gegensätze und Widersprüche wurden schärfer denn je. Erst in neuerer Zeit hat W. Naegeli (Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe, Leipzig 1874) eine umfassende u. wahrhaft classische Arbeit über die Einwirkung von Säuren auf Stärke und die hierbei auftretenden Umwandlungen geliefert. In derselben bewies er, dass, je nach der Dauer der Einwirkung der Säuren, die Stärke näher- oder weiterstehende Zwischenproducte liefern kann. Am nächsten steht der Stärke das von obigem Forscher als *Amylodextrin* bezeichnete Product, und am entferntesten das Dextrin im engeren Sinne. Jedem dieser beiden Körper schreibt er zwei Modificationen zu.

Von den Eigenschaften der Amylodextrine sei nur die erwähnt, dass dieselben durch Kochen mit Alkalien langsam in Traubenzucker umgewandelt werden können.

Die zwei Modificationen des Dextrins in engerem Sinne sind nach Brücke (Wien. Sitzungsber., mathem.-naturw. Cl. **65.** III. Abth. 140) das *Achroodextrin* und das *Erythrodextrin*.

Das letztere, welches der Stärke, beziehungsweise dem Amylodextrin näher steht, als das erstere, bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen Dextrins, welches durch Rösten von Stärke oder durch Behandeln derselben mit ganz verdünnter Salpetersäure gewonnen wird. Diese beiden Arten Dextrin lassen sich jedoch quantitativ noch nicht scharf trennen.

Die Stärkezuckersorten des Handels, welche alle Producte der Einwirkung von Säuren auf Stärke sind, enthalten daher neben Dextrose immer von den hier genannten Zwischenproducten. Dass die Menge derselben keine geringe, also bei diesbezüglichen Untersuchungen zu berücksichtigen ist, geht aus den bis jetzt ausgeführten Analysen mit Evidenz hervor.

Neubauer (Der Weinbauer, 1875. 2) fand im Mittel vieler Versuche die Zusammensetzung der Stärkezucker mit:

61,08	p. c.	vergährbaren Zucker
20,54	„	nicht vergährbaren Zucker
0,34	„	Asche
18,04	„	Wasser
100,00		

E. Schmidt (Weinlaube, 1869. 258):

70,10	p. c.	vergährbaren Zucker
16,50	„	nicht vergährbaren Zucker
13,40	„	Wasser

und Fr. Mohr (Weinstock, 1863. 211):

60,65	p. c.	vergährbaren Zucker
24,00	„	nicht vergährbaren Zucker
16,00	„	Wasser
100,65	p. c.	

Aus den hier gegebenen Zahlen dürfte also deutlich hervorgehen, dass die käuflichen Stärkezuckersorten ausser Glykose noch zwischen derselben und der Stärke liegende Umwandlungsproducte enthalten.

Neubauer fand auch unter allen den zahlreichen von ihm untersuchten Proben keine einzige, die sich vollkommen klar in Alkohol löste. Wenn dieses auch der Fall gewesen wäre, so wäre hiermit noch nicht bewiesen, dass die betreffende Stärkezuckersorte frei von Dextrin oder anderen Zwischenproducten wäre, denn schon Anthon (Polyt. Journ. **151.** 216) hat darauf aufmerksam gemacht, dass grössere

Mengen von Zucker das Fällen des Dextrins mit Alkohol verhindern und dass es ja auch ein Zwischenproduct sein kann, welches mit Alkohol nicht gefällt wird.

Die zumeist angewendeten Methoden der Untersuchung über die Zusammensetzung des Stärkezuckers sind rein praktischer Natur und geben nur relativ richtige Zahlen, d. h. sie beantworten einfach die Frage, ob ein Zucker im Vergleiche mit einem anderen, auf ein und dieselbe Weise geprüften, mehr oder weniger Zucker als dieser enthält.

Anthon (Polyt. Journ. **151.** 216) bestimmt einfach nur das spec. Gew. der bei 15° C. gesättigten Zuckerlösung und ermittelt darnach unter Zuhülfenahme einer von ihm empirisch angefertigten Tabelle den Zuckergehalt.

Neubauer (Pol. Journ. **151.** 213 und **155.** 386) erhielt die oben angeführte Zusammensetzung dadurch, dass er von einer gemessenen Lösung der gewogenen Probe das spec. Gew. ermittelte und unter Zugrundelegung der Balling'schen Saccharometertafel die Gesammttrockensubstanz der Lösung feststellte. Dann lässt er den Zucker vergähren und bestimmt nach Entfernung des Alkohols die noch vorhandene Trockensubstanz, die er als „nicht vergährbaren Zucker" bezeichnet. Die Differenz der so gewonnenen Zahlen giebt den „vergährbaren Zucker". Für die Zwecke der verschiedenen zymotechnischen Gewerbe dürfte die von Neubauer vorgeschlagene Gährungsmethode ohne Zweifel ganz passend sein; für wissenschaftliche Untersuchungen muss sie wie die Anthon'sche Methode jedoch verworfen werden.

Bei der Gährmethode ist nämlich zu bemerken, dass einestheils die Dextrose nicht ganz vergährt, da selbst 100 Thle. reinen Rohrzuckers nach Pasteur's Untersuchungen im Durchschnitte 48,5 p. c. Alkohol lieferten, was nur 95 p. c. Zucker entspricht, so dass 5 p. c. unvergohren blieben. Andererseits ist nicht zu vergessen, dass in einem Gemenge von Glykose und Dextrin letzteres ebenfalls zum Theil vergährt, wie dies schon G. C. Habich (Der Bierbrauer, 1866. 150) und nach ihm viele Andere nachgewiesen haben, ganz abgesehen von der Behauptung Barfoed's (Journ. f. prakt. Chem. 1873), dass Dextrin schon als solches direct vergährt.

Was die optischen Methoden anbelangt, so kann bei dem Stärkezucker, welcher ein complicirtes Gemenge von Körpern mit verschiedenem Rotationsvermögen ist, von deren Anwendung natürlich nicht die Rede sein.

Es kommen demnach hier nur die eigentlich chemischen Verfahren in Betracht. Von diesen wurde bislang fast ausschliesslich die Kupfermethode angewendet. Da jeder Stärkezucker des Handels Dextrin und andere Zwischenproducte enthält, muss vor Allem in Betracht gezogen werden, ob diese Körper als solche Fehling'sche Lösung reduciren, oder ob sie beim Kochen mit derselben in reducirende Substanzen übergeführt werden können. Leider schwanken, ja widersprechen sich in dieser Beziehung die Untersuchungsresultate ganz und gar. Barfoed (Ztschr. f. analyt. Chem. **12.** 29) behauptet, dass selbst schwache Dextrinlösungen Kupferoxydul aus Fehling'scher Flüssigkeit ausscheiden. Naegeli's Amylodextrin verhält sich in der Wärme ebenso, wie wir bereits oben erwähnten. Dagegen fand Brücke beim Kochen des Achroodextrins wie des Erythrodextrins mit schwefelsaurem Kupferoxyd u. Aetzkali keine, oder nur eine schwache Reduction.

G. Rumpf und Ch. Heinzerling (Ztschr. für analyt. Chem. 9. 358) haben die Kupfermethode in Bezug auf die Trennung von Dextrin und Dextrose ebenfalls studirt und kommen dabei zu dem Resultate, dass Dextrinlösungen bei starker Verdünnung und während des Kochens von nur wenigen Minuten mit Fehling'scher Lösung einen Fehler geben, welchen man vernachlässigen kann. Sie geben auch an, dass es namentlich das Seignettesalz ist, welches die Reduction bedingt.

Um die Richtigkeit dieser Angaben und inwieweit die Sachsse'sche Methode zur Bestimmung der Dextrose neben Dextrin, also für die quantitative Analyse der Stärkezuckersorten, brauchbar ist zu prüfen, wurde von uns vor Allem das Verhalten der Fehling'schen wie der Sachsse'schen Lösung gegenüber reinem Dextrin studirt.

Das zu diesem Zwecke verwendete Dextrin wurde aus käuflichem Dextrin durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und darauf folgendes Fällen mit 80 proc. Alkohol dargestellt. Nach dem ersten Auflösen wurde, um die Flüssigkeit zu entfärben, mit Thierkohle geschüttelt, dann filtrirt und das Filtrat weiterhin gereinigt. Da das ursprüngliche Präparat schon ziemlich rein war, so genügte ein dreimaliges Auflösen und Fällen vollkommen.

Das erhaltene Product wurde dann noch so lange mit Alkohol gewaschen, bis eine Probe desselben bei kurzem Kochen mit Fehling'scher Lösung keine Reaction zeigte. Die vollkommen trockne Substanz war schwach gelblich gefärbt und ergab eine grössere Menge derselben nach dem Verbrennen einen ganz unbedeutenden Rückstand.

Von dem gewonnenen Dextrin wurde nun eine einprocentige Lösung bereitet u. zunächst ihr Verhalten gegen Fehling'sche Flüssigkeit geprüft. Letztere wird im hiesigen Laboratorium ihrer leichten Zersetzbbarkeit halber nie in grösseren Mengen dargestellt, sondern nur eine Lösung von 34,632 Grm. $CuSO_4$ in 1000 C.-C. H_2O u. einer Natronlauge von dem spec. Gew. 1,14, welche also in 1000 C.-C. 56,2 Grm. $NaHO$ enthält, für die Dextrose-Bestimmungen getrennt aufbewahrt. Von dem Seignettesalze wird, da sich dasselbe in Lösungen niemals längere Zeit hält, zu jedem Versuche die nöthige Menge immer neu abgewogen.

Bekanntlich entsprechen 10 C.-C. der verwendeten Kupferlösung 0,05 Grm. Dextrose und müssen dieselben mit 10 C.-C. der obigen Natronlauge und mit 1,730 Grm. Seignettesalz versetzt werden, um eine Lösung zu erhalten, welche in gleicher Weise wie die Fehling'sche zusammengesetzt ist.

Da Rumpf und Heinzerling nachgewiesen haben, dass es vornehmlich das Seignettesalz ist, welches das Dextrin in reducirende Substanzen verwandelt, so wendeten wir bei unseren Versuchen, wie auch bei den Dextrose-Bestimmungen in käuflichen Stärkezuckern nur immer die halbe erforderliche Menge zur Zusammensetzung der Kupferlösung an. 20 C.-C. Kupfersulphatlösung, 20 C.-C. Natronlauge und 1,730 Grm. Seignettesalz wurden nun innig gemischt, mit Wasser verdünnt, in einer Porcellanschale erwärmt und von der Dextrinlösung tropfenweise zufliessen gelassen. Es zeigte sich dabei nicht die mindeste Veränderung der Kupferlösung. Nach Zusatz von 10 C.-C. wurde durch 15 Minuten gekocht; dabei hatte sich ebenfalls noch nichts ausgeschieden. Es wurden nun während des Kochens weitere 10 C.-C. Dextrinlösung zugesetzt. Nach Zusatz derselben begann sich eine schwache Trübung zu zeigen, welche sich bei fortgesetztem Kochen sichtbar vermehrte. Ein zweiter Versuch, in derselben Weise angestellt, nur mit dem Unterschiede, dass wir 10 C.-C. Kupfersulphatlösung, 10 C.-C. Natronlauge und 0,865 Grm. Seignettesalz verwendeten, ergab das gleiche Resultat.

Aus diesem geht hervor, dass Erythro- und Achroodextrin, denn dieselben bilden ja das Dextrin des Handels, auf eine Fehling'sche Lösung, welche nur die Hälfte der vorgeschriebenen Menge Seignettesalz enthält, bei einer Kochdauer von 15 Minuten keinen Einfluss ausüben und man daher neben diesen beiden Körpern die Dextrose-Bestimmung mittels der Kupferlösung vornehmen kann.

Dieselben Versuche wurden nun mit der Sachsse'schen Flüssigkeit ausgeführt. 40 C.-C. der Lösung wurden in einer Porcellanschale mit Wasser verdünnt, schwach erwärmt und dann 10 C.-C. Dextrinlösung zugesetzt. Es zeigte sich hierbei bald eine Trübung, welche bei beginnendem Kochen bedeutender wurde.

Bei einem zweiten Versuche wurden dieselben Mengen verwendet, nur mit dem Unterschiede, dass die Dextrinlösung in die kochende Quecksilberflüssigkeit einfliessen gelassen wurde. Hierbei zeigten sich schon nach einem Zusatze von 5 Tropfen braune Wolken von ausgeschiedenem Metall und ging die Zersetzung nach weiterem Zusatze immer rascher vor sich.

Die Sachsse'sche Methode ist daher, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, zur Bestimmung der Dextrose neben Dextrin, also auch zur Gehaltsbestimmung käuflicher Stärkezucker nicht verwendbar.

Die Fehling'sche Methode wird natürlich auch nicht genaue Resultate bei der Analyse der Stärkezucker liefern, da in denselben das leicht reducirend wirkende Amylodextrin — sehr wahrscheinlich aber nur in sehr geringer Menge — enthalten ist; unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln jedoch, d. h. bei starker Verdünnung der Lösung und kurzer Kochdauer, ferner unter der Bedingung, dass die Fehling'sche Flüssigkeit nur die Hälfte der zur Dextrose-Bestimmung vorgeschriebenen Menge Seignettesalz enthält, wird der Fehler kein bedeutender sein.

Um die Grösse der Differenz nach Sachsse u. nach Fehling kennen zu lernen, wurde ein fester Stärkezucker österreichischer Erzeugung u. ein französischer Stärkesyrup nach beiden Methoden untersucht.

Von dem festen Stärkezucker wurden 2,250 Grm. in 250 C.-C. Wasser gelöst. Von dieser Lösung reducirten:

a. 10 C.-C. = 0,1296 Grm. CuO = 0,0588 Grm. $O_6H_{12}O_6$
b. 5 „ = 0,0646 „ „ = 0,0293 „ „

Es enthielt daher der untersuchte Stärkezucker nach

a. 65,33 p. c. $C_6H_{12}O_6$ und nach
b. 65,11 „ „

daher im Mittel 65,22 Grm. $C_6H_{12}O_6$,

Von derselben Lösung waren erforderlich, um 40 C.-C. Quecksilberflüssigkeit zu reduciren:

α. 18,4 C.-C. = 0,1656 Grm. Stärkezucker
β. 17,0 „ = 0,1530 „ „
γ. 20,0 „ = 0,1800 „ „

Aus diesen so sehr differirenden Zahlen ist schon ersichtlich, dass das Reductionsvermögen der Zuckerlösung gegenüber der Sachsse'schen Flüssigkeit kein gleichmässiges ist, dass die Resultate daher als ganz unzuverlässig zu betrachten sind. Die zu diesen Versuchen verwendete Jodquecksilberlösung wurde frisch dargestellt und bei Prüfung derselben auf ihren Wirkungswerth gefunden:

1. 40 C.-C. Jodquecksilberlösung = 0,1211 Grm. Dextrose
2. 40 „ „ = 0,1212 „
3. 40 „ „ = 0,1215 „

Im Mittel 40 C.-C. Jodquecksilberlösung = 0,1213 Grm. Dextrose

Es ist hier abermals der Wirkungswerth ein viel niedrigerer, als jener von Sachsse angegebene und kann dies nur darin seinen Grund haben, dass das Jodquecksilber entweder feucht war oder auch hier davon verstäubte, oder dass das Messgefäss — ein Normalliterkolben — bei der Darstellungstemperatur, welche leider nicht bestimmt wurde, eine viel grössere Capacität besass, als 1000 C.-C., denn die Dextrose, welche nochmals geprüft wurde, war vollkommen trocken und ganz rein und wurde deren moleculares Drehungsvermögen mit 53,43° bestimmt.

Tollens, nach dessen Vorgange unsere Bestimmungen mit einem guten geprüften Soleil-Ventzke vorgenommen wurden, fand 53,1°.

Legt man nun den gefundenen Wirkungswerth, dass nämlich 40 C.-C. Jodquecksilber = 0,1213 Grm. Dextrose sind, zu Grunde, so sind in dem untersuchten Stärkezucker enthalten:

α.	73,25 p. c.	$C_6H_{12}O_6$
β.	79,28 „	„
γ.	67,40 „	„
Im Mittel also:	73,31 p. c.	$C_6H_{12}O_6$

Da der Stärkezucker nach zwei nahezu vollkommen übereinstimmenden Analysen-Resultaten 12,98 p. c. Wasser und 0,91 p. c. Asche enthielt, so war derselbe zusammengesetzt:

Nach der Fehling'schen Methode:		Nach der Sachsse'schen Methode:	
12,98 p. c.	Wasser	12,98 p. c.	Wasser
0,91 „	Asche	0,91 „	Asche
65,22 „	Dextrose	73,31 „	Dextrose
20,89 „	Zwischenproducte	12,80 „	Zwischenproducte
100,00 p. c.		100,00 p. c.	

Die Differenzen sind sehr bedeutende zu nennen. Zu dem Versuche mit Stärkesyrup wurden 5,4230 Grm. desselben in 500 C.-C. Wasser gelöst. Von dieser Lösung waren 22,7 C.-C. nothwendig, um 0,2016 Grm. CuO auszuscheiden. Der Syrup enthielt demnach 37,18 p. c. Dextrose.

Da ein zweiter Versuch anderweitiger Arbeit wegen nicht sogleich ausgeführt werden konnte, so musste, um Zersetzungen, mithin fehlerhafte Resultate auszuschliessen, für die Controlbestimmung eine frische Lösung bereitet werden. Es wurden zu diesem Zwecke 5,0000 Grm. Stärkesyrup in 500 C.-C. Wasser gelöst, und waren davon

20 C.-C. = 0,1618 Grm. CuO = 36,73 p. c. Dextrose.

Der Stärkesyrup enthielt demnach nach der Fehling'schen Methode im Mittel 36,95 p. c. Dextrose. Für die Prüfung desselben Präparates durch die Sachsse'sche Methode wurden 2,4740 Grm. Syrup in 250 C.-C. Wasser gelöst. Um 40 C.-C. Jodquecksilberlösung zu reduciren, waren von obiger Flüssigkeit nothwendig:

a.	28,6 C.-C.	= 0,2830 Grm.	Stärkesyrup
b.	28,8 „	= 0,2850 „	„
c.	28,6 „	= 0,2830 „	„

Es sind demnach in 100 Stärkesyrup enthalten, nach

a.	42,86 p. c.	Dextrose
b.	42,56 „	„
c.	42,86 „	„
Im Mittel	42,76 p. c.	Dextrose

Unter Einbeziehung des nebenbei ermittelten Wasser- und Aschengehaltes hat der Stärkesyrup demnach folgende Zusammensetzung:

Nach der Fehling'schen Methode:		Nach der Sachsse'schen Methode:	
17,16 p. c.	Wasser	17,16 p. c.	Wasser
0,37 „	Asche	0,37 „	Asche
36,95 „	Dextrose	42,76 „	Dextrose
45,52 „	Zwischenproducte	39,71 „	Zwischenproducte
100,00 p. c.		100,00 p. c.	

Aus den von uns gefundenen Zahlen geht hervor, dass die Sachsse'sche Methode in ihrer Anwendung auf die Prüfung von Stärkezuckersorten viel zu hohe, demnach unbrauchbare Resultate liefert und dass man mit der Fehling'schen Lösung, wenn bei der Ausführung des Ver-

suches so vorgegangen wird, wie wir angaben, annähernd richtige Resultate erhält. Dieselben werden wegen der Anwesenheit reducirender Zwischenproducte immer etwas zu hoch ausfallen, allein der Fehler kann kein so bedeutender sein, da die mittels dieser Methode gefundenen Zahlen für ein und dasselbe Product keine wesentliche Differenz unter einander zeigen. Um den Fehler jedoch theilweise zu compensiren, wäre es vielleicht angezeigt, statt mit dem Factor 0,4534, nur mit 0,45 zu multipliciren, wie dies SCHEIBLER bei Bestimmung des Invertzuckers thut.

Zum Schlusse sei hier noch eines Aufsatzes erwähnt, welchen ein Ungenannter in dem „Journal des fabricants de sucre" (18. Nr. 20) veröffentlichte, worin derselbe die Quecksilber-Methode, leider ohne Angabe irgend welcher von ihm gefundenen analytischen Zahlen, bespricht und ebenfalls zu dem Schlusse gelangt, dass diese Methode nur für jene Fälle anwendbar ist, in welchen die zu untersuchenden Flüssigkeiten keinen krystallisirbaren Zucker enthalten. „Eine Lösung von reinem Zucker reducirt das alkalische Quecksilberjodid nach einige Minuten langem Kochen leicht."

Wenn nun auch aus den von uns gefundenen Resultaten und den eben citirten Worten hervorgeht, dass in der besprochenen Methode kein Mittel geboten ist, die für Praxis und Wissenschaft wünschenswerthe Lösung der Aufgabe, Traubenzucker neben Rohrzucker einerseits und neben Dextrinmodificationen andererseits zu bestimmen, herbeizuführen, so ist doch die durch dieses Verfahren gebotene Möglichlichkeit, den Gehalt an Dextrose und Invertzucker in reinen Lösungen rasch ermitteln zu können, mit Freude zu begrüssen.

Nachtrag.

Die vorstehende Abhandlung war bereits zum Drucke vorbereitet, als wir im „Chem. Centralbl." 1877. 471 den Auszug eines Artikels von R. SACHSSE fanden, welchen derselbe in den Sitzungsberichten der Naturforscher-Gesellschaft in Leipzig, 1877. 22, über seine Methode der Dextrose-Bestimmung veröffentlichte.

In derselben sagt er, dass bei seinen früheren Versuchen zur Feststellung des Wirkungswerthes der Jodquecksilberlösung die nöthige Dextrose aus dem sogen. chemisch reinen Traubenzucker des Handels in der Weise dargestellt wurde, dass zur Entfernung des Wassers das Präparat mit absolutem Alkohol gewaschen und nachher zwei Mal aus absolutem Alkohol auskrystallisiren gelassen wurde.

Die erhaltenen Krystalle waren vollkommen weiss, schmolzen jedoch immer noch im Luftbade bei 100° C. Das moleculare Rotationsvermögen wurde mit + 54,6* gefunden. Er gab sich damit zufrieden. Mit diesem Präparate fand er, wie wir in unserer Arbeit bereits erwähnten, dass 40 C.-C. Quecksilberlösung = 0,1501 Grm. Dextrose sind.

Mit anderen Arbeiten auf diesem Gebiete beschäftigt, suchte SACHSSE nun nochmals den Wirkungswerth zu prüfen und verwendete hierzu Dextrose, welche nach SCHWARZ' Verfahren (ein demjenigen ganz analoges, nach welchem von uns die nöthige Dextrosemenge dargestellt wurde) gewonnen worden war.

Mit diesem Präparate führte er zahlreiche Bestimmungen aus, welche er stets mit Fehling'scher Lösung controlirte. Er fand nun jetzt, dass 40 C.-C. Quecksilberlösung = 0,1342 Grm. Dextrose entsprechen.

Dass dieses verschiedene Verhalten nicht in der Verschiedenheit der auf divergirende Weise dargestellten Zucker seinen Grund hat, will er später beweisen und erklärt die Differenz zwischen den beiden gefundenen Wirkungswerthen dadurch, dass die zu den ersten Bestimmungen verwendete Dextrose einen nicht reducirenden

---

* Die Arbeit von TOLLENS war damals noch nicht veröffentlicht.

Körper als Verunreinigung enthielt. Der Reductionswerth für Invertzucker wird durch seine neueren Untersuchungen nicht verändert.

Wir fanden bei unserer Arbeit, wie aus dem früher Gesagten ersichtlich ist, in einem Falle einen niedrigeren Wirkungswerth der Quecksilberlösung, als SACHSSE früher angab, derselbe ist jedoch höher, als der nun von ihm angegebene. Bei der zweiten von uns benutzten Lösung wurde der Wirkungswerth aber noch niedriger gefunden, als der von SACHSSE nun als richtig hingestellte.

Wir wollen die Zahlen SACHSSE's nicht bestreiten, müssen aber die Richtigkeit der von uns gefundenen Wirkungswerthe — natürlich nur für die von uns benutzten Quecksilberlösungen — aufrecht halten, da die von uns verwendete Dextrose, die ebenfalls, wie bei den späteren Versuchen SACHSSE's, durch Auskrystallisiren aus Invertzucker erhalten wurde, bei mehrmaliger ganz genauer Prüfung als absolut rein gefunden wurde und bei Herstellung der Zuckerlösung eine sehr empfindliche Wage, sowie genau controlirte Messgefässe benutzt wurden, abgesehen davon, dass die doppelt ausgeführten Controlbestimmungen mittels Fehling'scher Lösung gut übereinstimmende Resultate ergaben.

Die Differenz zwischen den von uns und den von SACHSSE gefundenen Zahlen dürfte daher, wie wir bereits in unserer Arbeit angegeben haben, nur in einer Verschiedenheit der Zusammensetzung der Jodquecksilberlösungen zu suchen sein.

Aus diesem geht auch hervor, dass man dort, wo man Dextrose-Bestimmungen nach SACHSSE ausführt, immer zuerst den Wirkungswerth der Quecksilberflüssigkeit gegen reine Dextrose bestimmt und der Berechnung nicht Zahlen zu Grunde legt, die von Anderen nur für eine bestimmte Maassflüssigkeit gefunden wurden. (Organ für Rübenzucker-Industrie in d. Oesterr.-Ungar. Monarchie 1877, September-Heft; von den Vff. als Separat-Abdruck mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Die Rothfärbung gelber Ziegelsteine, von RUD. BIEDERMANN und S. GABRIEL. Die jetzt vielfach zu Rohbauten angewandten gelben Ziegelsteine erlangen nicht selten beim Brennen rothe Flecke, welche Millimeter tief in die Masse des Steines eindringen. Die Vff. haben vergleichende Analysen von der rothen und der gelben Masse ausgeführt u. gefunden, dass eine Differenz in der Zusammensetzung nicht bezüglich des Eisens, wie man vermuthen könnte, existirt, sondern in dem Gehalte an Schwefelsäure, und zwar enthält der rothe Theil 11,10 p. c., der gelbe nur 0,88. Diese Schwefelsäure kann nur aus dem schwefelhaltigen Brennmateriale herrühren. Schon H. SEGER hat vor einiger Zeit (Notizbl. d. d. V. f. Fabr. v. Ziegeln etc. S. 280) Analysen von roth geflammten gelben Steinen veröffentlicht, welche dieses Resultat ebenfalls ergeben haben. Derselbe äussert auch über die Ursache der Erscheinung seine Ansicht dahin, dass die Gelbfärbung von einem Eisenoxyd-Kalk-Silicate herrührt; durch die Schwefelsäure wird diesem Silicate der Kalk entzogen und dadurch gelangt die rothfärbende Kraft des Eisenoxydes oder vielmehr des Eisenoxydsilicates zum Ausdrucke. Die Vff. schliessen sich dieser Ansicht an. Obgleich in den Rauchgasen schwefelhaltiger Brennmaterialien nur schweflige Säure enthalten ist, so bildet sich doch, wenn noch überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist und die gemischten Gase über glühenden Kalk geleitet werden, schwefels. Kalk in nicht unbeträchtlicher Menge. (Ber. Chem. Ges. 10. 1548.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 46. **Chemisches Central-Blatt.** 14. November 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Puluj, Ueber *Diffusion der Dämpfe durch Thonzellen.* (Wien. Sitzungsber. **75.** 2. Abth. 639; C.-Bl. 1877. 478.)

F. Kohlrausch, Ueber das *elektrische Leitungsvermögen wässeriger Lösungen.* (Polyt. Journ. **225.** 604.)

Draper, *Entdeckung von Sauerstoff in der Sonne* und neue Theorie des *Sonnenspektrums.* Der Sauerstoff erzeugt im Spektrum nicht wie die Metalle dunkle Linien. Daher muss man die Theorie des Sonnenspektrums ändern und dasselbe nicht mehr blos als ein continuirliches Spektrum mit gewissen dunklen Linien, die durch die Absorption einzelner Strahlen erzeugt werden, auffassen, sondern als ein Spektrum, welches zugleich auch eine gewisse Anzahl heller Linien enthält, die im Gesichtsfelde neben und übereinander gelagert sind und dadurch das scheinbar continuirliche Bild erzeugen. Eine solche Auffassung wird nicht allein dazu führen, auch noch andere, nicht metallische Körper, wie Schwefel, Phosphor, Selen, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Kohlenstoff etc. aufzufinden, sondern sie erklärt auch, weshalb gewisse dunkle Linien als Intervalle zwischen den hellen Linien aufzufassen sind. Es ist hierbei wohl zu beachten, dass Vf. nicht von dem Spektrum eines begrenzten Theiles der Sonnenscheibe oder des Sonnenrandes, sondern vom Spektrum der ganzen Sonnenscheibe spricht. Er giebt nun eine Photographie des Sonnenspektrums und daneben eine des Sauerstoffspektrums, durch deren Vergleichung man erkennt, dass die meisten Sauerstofflinien sich im Sonnenspektrum als helle Linien wiederfinden, woraus er auf die Gegenwart von Sauerstoff in der Sonnenatmosphäre schliesst. (C. r. **85.** 613.)

C. Reischauer, Ueber eine *neue Form der U-Trockenröhren.* Beide Schenkel sind nicht wie gewöhnlich durch einfache Krümmung, sondern durch eine engere Röhre verbunden, in welche eine Kugel eingeblasen ist. Dieser untere Theil steigt schräg aufwärts, so dass derjenige Schenkel, durch welchen der Gasstrom austritt, höher steht als der andere. Die Röhren sind mit Bimssteinstücken gefüllt und so viel Schwefelsäure darüber gegossen, dass die untere Kugel davon fast gefüllt ist. Zur Vermeidung der Korkverbindung endlich sind Einströmungs- und Ausströmungsrohr direct an die Schenkel angelöthet, nachdem die letzteren zuvor mit Bimsstein angefüllt worden sind. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1543.)

3. Anorganische Chemie.

G. Lemoine, *Chemisches Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und gasförmigem Jod.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12.** 145; C.-Bl. 1877. 577. 610.)

J. D. van der Plaats, Ueber die *untersalpetrige Säure.* Im Jahre 1871 (1871. 460) hat E. Divers Untersuchungen über Salze des Stickoxyduls mitgetheilt und beschreibt daselbst eine Verbindung von der Formel $AgN\Theta$. Die Analysen ergaben jedoch im Durchschnitt 1 p. c. Ag weniger als diese Formel verlangt. D. hat diese Untersuchungen nicht fortgesetzt. Vf. hat sich auf Anrathen von Mulder weiter mit dem Gegenstande beschäftigt. Durch

Einwirkung von Natriumamalgam auf Kaliumnitrit, Neutralisation des Reductionsproductes mit Essigsäure und Zusatz von Silbernitrat wurde ein Silbersalz erhalten, welches bei der Analyse ebenfalls die Formel $AgN\Theta$ gab. Dieses *untersalpetrigsaure Silber* ist ein amorpher nicht hygroskopischer Körper von blassgelber Farbe, der durch das zerstreute Licht nicht zersetzt wird; es ist unlöslich in Wasser, wird bei 100° nicht zersetzt, kann mit Wasser ohne Zersetzung gekocht werden, zersetzt sich aber über 110° und hinterlässt beim Glühen nur reines Silber; bei raschem Erhitzen auf 150° explodirt es unter Entwicklung brauner Dämpfe. Die freie Säure erhält man durch Zersetzung des Salzes mit Salzsäure. Sie bildet mit Wasser eine farblose Lösung, welche mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag bildet, der durch Hinzufügung von Ammon stärker wird. In dieser Lösung ist sie ziemlich beständig, kann ohne Zersetzung selbst mit Essigsäure und Salpetersäure gekocht werden, färbt Jodkaliumstärke blau und reducirt Chamäleonlösung. Durch längeres Stehen zersetzt sie sich allmälig, wahrscheinlich in Stickoxydul und Wasser: $2HN\Theta = H_2\Theta + N_2\Theta$. Durch conc. Schwefelsäure wird sowohl die freie Säure als auch ihr Silbersalz ebenfalls in Wasser und Stickoxydul zersetzt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1507.)

Jul. Philipp, Bemerkung über das *Ultramarin*, gegen Hermann. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1523.)

4. Organische Chemie.

H. Brunner u. **R. Brandenburg**, Ueber die *Einwirkung von Natrium auf Monochloräthylenchlorür*. Hierbei entstehen nach der Gleichung

$$4\left|\begin{matrix}\mathrm{CH_2Cl}\\ \\ \mathrm{CHCl_2}\end{matrix}\right. + 4\,Na_2 = 8\,NaCl + \left|\left|\left|\begin{matrix}\mathrm{CH}\\ \\ \mathrm{CH}\end{matrix}\right.\right.\right. + \left|\left|\begin{matrix}\mathrm{CH_2}\\ \\ \mathrm{CH_2}\end{matrix}\right.\right. + 2\left|\left|\begin{matrix}\mathrm{CHCl}\\ \\ \mathrm{CHCl}\end{matrix}\right.\right. + H_2$$

Acetylen, Aethylen, Dichloräthylen und Wasserstoff. Die drei ersteren Producte wurden direct nachgewiesen und mit Versuchen zur Constatirung der Entstehung von Wasserstoff sind die Vff. beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1496.)

H. Beckurts und **R. Otto**, Vorläufige Mittheilung über das *Verhalten der α-Dichlorpropionsäure gegen moleculares Silber*. Durch Einwirkung von 1 Atom Silber auf 1 Mol. α-Dichlorpropionsäure entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der *Dichloradipinsäure*, welche durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) in eine chlorfreie Säure übergeht. Lässt man 2 Atome Silber auf 1 Mol. Säure einwirken, so erhält man eine dickflüssige, vermuthlich der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_4$ angehörende, mit der Hydromuconsäure ($C_6H_8O_4$) identische oder wahrscheinlicher isomere Säure. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1503.)

Werigo und **Melikoff**, Ueber *Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure*. Die Darstellung der Dichlorpropionsäure aus ihrem Ester und durch Zersetzen des Glycerinsäure-Chloranhydrids mit Wasser gelingt nicht, dagegen gelangt man leicht zum Ziele, wenn man das Chloranhydrid zunächst durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Chlorakrylsäure verwandelt und die aus dem Kaliumsalze abgeschiedene bei 64—65° schmelzende Säure mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erwärmt. Aether entzieht dann der erhaltenen Flüssigkeit eine krystallinische Säure, welche identisch mit der Dichlorpropionsäure ist. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1499.)

C. Böttinger, Ueber die *Zersetzung der Anilinbrenztraubensäure durch Wasser*. Vor Kurzem (S. 420) hat Vf. einen Körper beschrieben, welcher entsteht, wenn ätherische Lösungen von Brenztraubensäure und Anilin aufeinander einwirken. Er führt für denselben jetzt den Namen Anilinbrenztraubensäure ein. Die Fortsetzung der Untersuchung in Bezug auf die Zersetzung der Säure durch Wasser hat zur Auffindung von Substanzen geführt, welche die Endglieder einer äuserst interessanten Zersetzung sind und im reinen Zustande gewonnen werden können. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1517.)

R. Schiff, Zur *Constitution des Pyrrols*: Bildung von Acetylpyrrol durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pyrrol und Bildung von Dibromaoetylpyrrol durch Einwirkung von Brom auf Acetylpyrrol. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1500.)

O. Wallach und **J. Busch**, Weitere Beiträge zur Kenntniss des *Chlorals*. Seit den ersten Mittheiluugen über die Einwirkung von Cyankalium auf Chloral (1873. 179) haben die Vff. den Gegenstand unausgesetzt weiter verfolgt, wie verschiedene kleine spätere Notizen zeigen. Durch die Arbeit von Pinner u. Fuchs (S. 501) sehen sie sich veranlasst, einige der dabei erhaltenen Resultate schon jetzt zu veröffentlichen. Ferrocyankalium wirkte, wie bereits früher (1875. 756) erwähnt, auf Chloralhydrat ein. Hierbei entweicht Blausäure und als Endproduct finden sich neben dem grünlich blauen Pulver ($FeCy_3K$) Chlorkalium und dichloressigsaures Kalium vor:

$$2\,FeCy_6K_4 + 3\,[CCl_3OH + H_2O] = 3\,CCl_2HCO_2K + 3\,KCl + 2\,FeCy_3K + 6\,CNH.$$

Diese Reaction kann zur Darstellung von Dichloressigsäure nutzbar gemacht werden. Noch

einfacher lässt sich dasselbe Ziel durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Chloralcyanhydrat erreichen, wobei folgende Reaction Statt findet:

$$\mathrm{CCl_3CH}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{CN}\end{matrix} + \mathrm{KOH} = \mathrm{CCl_3HCO_2H} + \mathrm{KCl} + \mathrm{CNH}.$$

Zu dieser Umsetzung des Chloralcyanhydrates in Dichloressigsäure ist aber nicht einmal die Einwirkung von Alkalien erforderlich. Schliesst man das Cyanhydrat mit Alkohol in Röhren ein und erhitzt einige Stunden auf 180° oder mehrere Tage auf 100°, so findet sich neben einer Krystallisation von Salmiak eine stark blausäurehaltige Flüssigkeit und Dichloressigäther. Die Vff. sprechen sich hierauf über die von ihnen früher gegebene Erklärung der Reaction zwischen Chloralhydrat und Cyankalium, wobei sie dem Wasser gleichzeitig eine reducirende und oxydirende Wirkung zuschrieben, aus und gehen auf die von Pinner dagegen gemachten Einwürfe ein, namentlich auch auf die Entstehung von Monochlorcrotonsäureäther aus Butylchloral und Cyankalium und von Monochloracetanilid aus Chloralcyanid und Anilin. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1525.)

Jul. Donath, *Verhalten des Hydroxylamins gegen alkalische Kupferlösung.* (Wien. Sitzungsber. **75**. 2. Abth. 566; C.-Bl. 1877. 404.)

R. Maly, Ueber ein neues *Derivat des Sulphoharnstoffes: die Sulphhydantoinsäure (Sulphocarbamidessigsäure).* Von den Glykolylabkömmlingen des Harnstoffes, die wegen der Beziehungen zur Harnsäuregruppe zu den interessanteren künstlichen Derivaten des Harnstoffes gehören, kennt man die Hydantoinsäure (Glykoluraminsäure oder Harnstoffessigsäure): $\mathrm{CO}<\begin{matrix}\mathrm{NH}\\ \mathrm{NH_2}\end{matrix}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CO_2H}$ und das wasserärmere Hydantoin, den Glykolylharnstoff, dem man in der Formel gewöhnlich die geschlossene anhydrische Form $\mathrm{CO}<\begin{matrix}\mathrm{NH}-\mathrm{CH_2}\\ \mathrm{NH}-\mathrm{CO}\end{matrix}>$ ertheilt. Von den analogen zum Sulphoharnstoffe als Ausgangspunkt gehörenden Körper ist bis jetzt nur das Sulphohydantoin od. der Glykolylsulphoharnstoff bekannt, $\mathrm{CS}<\begin{matrix}\mathrm{NH}-\mathrm{CH_2}\\ \mathrm{NH}-\mathrm{CO}\end{matrix}>$ der vor einigen Jahren beschrieben wurde (1873. 218). Wie Vf. daselbst angegeben, gelingt es auf die Art, wie das Hydantoin in die zugehörige Säure übergeführt wird, nämlich durch Erwärmen mit Barytwasser, nicht, aus dem Sulphhydantoin die Sulphhydantoinsäure zu erhalten. Es gelingt aber auf andere, einfache und von vornherein nicht vermuthete Weise, die Sulphohydantoinsäure darzustellen.

Um dies klarer darzustellen, sei vorerst auf die Bildung des Sulphhydantoins mit ein paar Worten zurück gekommen. Dieselbe erfolgt ungemein leicht; man braucht nicht, wie in der erwähnten Abhandlung angegeben ist, Sulphoharnstoff mit Monochloressigsäure zusammenzuschmelzen, es genügt, die beiden Körper im molecularen Verhältnisse zusammenzulösen und zum Kochen zu erhitzen, oder, wie Mulder (1875. 759) später gethan hat, in alkoholischer Lösung einige Zeit stehen zu lassen. Man hat dann eine Lösung von Sulphhydantoin in der bei der Reaction freigewordenen Salzsäure:

$$\mathrm{CSN_2H_4} + \mathrm{C_2H_3ClO_2} = \mathrm{C_3O_4H_2SO.ClH}$$

also salzsaures Sulphydantoin.* Durch Zusatz einer Base — Ammoniak, Barytwasser etc. fällt dann das Sulphhydantoin entweder in lockeren, feinen seideglänzenden oder bei langsamerer Ausscheidung in stärkeren, bis 1½ Cmtr. langen Nadeln, die leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich sind.

Es ist nun auffallend, dass der Process etwas anders abläuft und man einen anderen Körper erhält, wenn man der Einwirkung von Sulphoharnstoff und Monochloressigsäure nicht Zeit lässt, sondern wenn man von vornherein, oder doch sehr bald, und bevor noch das Gemisch beider Substanzen einige Zeit erhitzt worden ist, das Ammon oder eine andere Base zusetzt. Dabei scheidet sich dann ein ganz anders aussehender Körper als weisses oder gelblichweisses, sehr schweres krystallinisches Pulver ab, das sich in kaltem wie heissem Wasser sehr wenig auflöst. Man verfährt zur Darstellung dieser neuen Substanz so, dass man die Lösung von je 1 Mol. Sulphoharnstoff und Monochloressigsäure mischt, gelinde erwärmt, dann sofort Ammoniak hinzufügt und durch einige Stunden digerirt oder nun zum Kochen erhitzt. Noch vortheilhafter ist es, die gewogene Monochloressigsäure in der berechneten Menge Normalnatronlauge in der Kälte zu lösen, der jetzt neutralen Flüssigkeit den Sulphoharnstoff hinzuzusetzen und nun zu erhitzen. In beiden Fällen erhält man eine sehr reichliche Ausbeute von dem krystallinisch körnigen Körper der dabei sofort ganz rein erhalten wird, wenn man ihn mit Wasser auswäscht, worin er schwer löslich ist.

---

*Vf. glaubte anfänglich (a. a. O.) das salzsaure Sulphohydantoin als Monochloracetylsulphoharnstoff ansprechen zu sollen, mit dem es in der empirischen Zusammensetzung identisch ist. Volhard hat aber fast zur selben Zeit (1873. 259) auf gleiche Weise diesen Körper auch erhalten und beobachtet, dass er mit conc. Schwefelsäure Chlorwasserstoff entwickelt und dass das Chlor darin auf Silber reagirt. Es ist daher die Substanz als Chlorhydrat des Sulphhydantoins aufzufassen.

Eine grössere Portion des Körpers wurde aus kochendem Wasser, wovon sehr viel nöthig ist, umkrystallisirt; er scheidet sich dann beim Erkalten der Flüssigkeit als weisses oder gelblichweisses schweres Krystallmehl ab, dessen Individuen immer lose sind, nie Krystallgruppen oder Krusten bilden, und bei langsamer Abkühlung etwa die Länge eines halben Millimeters erreichen können. Aus den abgegossenen Mutterlaugen erhält man nicht mehr viel durch Abdampfen, sie werden benutzt zum Umkrystallisiren neuer Partien des, wie gesagt, immer schon sehr reinen Rohproductes. Unter dem Mikroskope sieht man lauter gleichförmig gebildete, nur durch die Grösse etwas verschiedene, viereckige oder sechseckige Täfelchen oder Säulen. Die Substanz war N- und S-haltig; die C- und H-Bestimmungen wurden mit chromsaurem Blei ausgeführt, der N als Ammoniak bestimmt und der Schwefel durch Schmelzen mit Soda und $^1/_3$ Kaliumchlorat etc. Es wurden Zahlen erhalten, welche der Formel $C_3H_6N.SO_3$ entsprechen, und sonach ist dieser Körper, da er um H_2O mehr als Sulphhydantoin $C_3H_4N_2SO$ enthält, als die *Sulphhydantoinsäure* resp. *Sulphcarbaminessigsäure*: $CS<\begin{matrix}NH-CH_2-CO_2H\\NH_2\end{matrix}$ d. h. das Analogon der Hydantoinsäure aufzufassen. Von seinen Eigenschaften ist nur noch Weniges anzufügen; ausser viel heissem Wasser wurde kein indifferentes Lösungsmittel gefunden. Hingegen löst er sich leicht in alkalischen und sauren Flüssigkeiten, namentlich einerseits in Laugen, andererseits in Salzsäure, langsamer auch in Ammoniak. Beim Erhitzen im Glasröhrchen zersetzt er sich sofort, ohne unverändert zu schmelzen, giebt Gase, die nach H_2S riechen, und etwas Sublimat. Die wässerige — natürlich nur sehr verdünnt darstellbare — Lösung reagirt völlig neutral; selbst durch einen Tropfen Corallin geröthetes Brunnenwasser, das schon von einigen CO_2-Blasen entfärbt wird, wird von der Lösung der Sulphohydantoinsäure nicht verändert. Mit Silbernitrat giebt die wässerige Lösung nichts, aber ein wenig Ammoniak erzeugt dann gelbliche Flocken. Salze der Sulphhydantoinsäure scheinen zwar vorübergehend zu existiren, aber keine Beständigkeit zu haben. Löst man die Säure in Natronlauge auf, so kann man sie nach kurzer Zeit durch Neutralisation mit HCl wieder ausfällen. Lässt man aber länger einwirken, so entsteht Sulphhydantoin, selbst unter dem Einflusse von Carbonaten. Wie erwähnt, löst auch Soda die Säure auf, namentlich leicht in der Wärme des Wasserbades; engt man die Flüssigkeit ein, so krystallisirt nun das Sulphhydantoin in den langen, glänzenden charakteristischen Nadeln aus und die Mutterlauge enthält die Soda. Dass keine Salzbildung hier Statt findet, erkennt man auch an der fehlenden CO_2-Entwickelung bei der Auflösung. Es findet also unter dem Einflusse der Alkalien Wasserabspaltung Statt. Auch aus dem Abdampfrückstande von der ammoniakalischen Lösung erhielt man beim Umkrystallisiren aus Wasser die Nadeln von Sulphhydantoin neben rückgebildeter freier Sulphhydantoinsäure. In derselben Art wirken die Säuren ein; löst man die Sulphhydantoinsäure in HCl, so muss man stark einengen, bis sich dann grosse, dicke Prismen ausscheiden. Dieselben zeigten sich chlorhaltig, waren sehr leicht in Wasser löslich und in ihrem Verhalten mit dem salzsauren Sulphhydantoin übereinstimmend. Darnach ist die Löslichkeit der Salzsäure ebenfalls auf Wasserabspaltung und Bildung des so leicht löslichen salzsauren Sulphhydantoins zurückzuführen. So wenig Beständigkeit hat die Carboxylgruppe in dieser Säure, dass mitunter schon beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich ein kleiner Theil in das Sulphhydantoin umwandelt. Uebrigens auch umgekehrt bildet sich beim Umkrystallisiren des letzteren manchmal ein wenig Säure, die man dann wegen ihres so verschiedenen Aussehens leicht am Boden der Sulphhydantoinkrystallisation sieht. Jedenfalls hat aber Sulphhydantoin mehr Beständigkeit als die Säure. Aehnliche leichte Abspaltung von Wasser haben Baumann und Hoppe-Seyler (1874. 264), sowie E. Salkowski (ebendas.) an der Methylhydantoinsäure beobachtet.

Das Verhalten zu Säuren und Basen lässt nun auch die Bedingungen verstehen, unter denen die Säure sich bildet. Werden allein Monochloressigsäure und Sulphoharnstoff zusammengebracht, so tritt, wie oben erwähnt, HCl aus und diese wird das Sulphhydantoin erzeugen, das man als einziges Product in Form des Chlorhydrates vorfindet; nun zugesetzte Base zersetzt nur das Chlorhydrat und fällt Sulphhydantoin. Setzt man aber von vornherein soviel Base zu, dass die bei der Reaction austretende HCl neutralisirt wird, aber nicht mehr und die Einwirkung in nur neutraler Flüssigkeit abläuft, so wird die Sulphhydantoinsäure existenzfähig und scheidet sich aus. Aus diesem Grunde ist es am zweckmässigsten die Monochloressigsäure früher in der Kälte zu neutralisiren; man hat dann die richtige Menge Base zur Neutralisation der Salzsäure.

Dass die Sulphhydantoinsäure eine so schwache Säure ist, und sich so leicht anhydrisirt, während die analoge Hydantoinsäure Salze giebt, scheint nicht recht erklärbar zu sein; doch lässt sich kaum vermeiden in ihr die Carboxylgruppe anzunehmen. Nicht einverstanden kann sich Vf. aber erklären mit der Darstellung des Sulphhydantoins — obwohl er es früher selbst so geschrieben — durch $CS<\begin{matrix}NH-CH_2\\NH-CO\end{matrix}>$; denn diese Formel erklärt nicht die basischen Eigenschaften des Körpers, die durch seine leichte Addition an HCl so eminent hervortreten, und gestattet keine Anknüpfungspunkte für HCl mehr. Es scheint wahrschein-

licher, dass das Glykolyl nur an ein N-Atom gebunden ist: $CS<^{N=CH_2.CO}_{NH_2}$. Diese Formel erklärt leicht die Existenz des salzsauren Sulphhydantoins: $CS<^{N=CH_2.CO}_{NH_2HCl}$, denn sie hat noch ein ganzes Amid zur Verfügung. Die Formel für die Hydantoinsäure selbst wird dadurch nicht geändert; in ihr ist die doppelte Bindung wieder gelöst:

$$CS<^{NH-CH_2-CO_2H}_{NH_2} - H_2O = CS<^{N=CH_2-CO}_{NH_2}$$

Schwefelharnstoff und *Monochloracetamid.* Bei der Leichtigkeit, mit der sich das Chlor der Monochloressigsäure durch den Sulphoharnstoff ausheben lässt, schien es nicht unwahrscheinlich, dass auch das Chlor des gechlorten Acetamids sich so verhalten werde und zur Bildung des Amides der Sulphhydantoinsäure Veranlassung geben möchte:

$$CS<^{NH-CH_2-CO-NH_2}_{NH_2}$$

Der Versuch, ausgeführt in wässeriger Lösung und bei höherer Temperatur, ergab aber, dass sich dabei kein Amid bildet, sondern wieder nur Sulphhydantoin neben Salmiak. Nur zufällig fand Vf. dann, dass schon Mulder (a. a. O.) diese Reaction mit gleichem Resultate ausgeführt hat. Mehrfache Abänderungsbedingungen bei der Einwirkung, sowie Anwendung von verschiedenen Temperaturen und Gegenwart von Ammoniak lieferten immer das gleiche Resultat. Das Amid ist also auf diese Art nicht zu gewinnen. (Wiener Sitzungsber. **75** 2. Abth. 712.)

W. Thörner u. Th. Zincke, Untersuchungen über *Pinakone* u. *Pinakoline.* Durch diese Untersuchungen sollte festgestellt werden, welche Alkohole als Pinakone aufgefasst werden können, welche also bei Einwirkung wasserentziehender Reagentien Pinakoline (Ketone oder Aldehyde) zu bilden im Stande sind. Ferner sollte die Pinakolinbildung selbst einer näheren Prüfung unterzogen werden, da die einerseits bei den Hydrobenzoinen (S. 99), andererseits beim *p*-Tolylphenylketon (S. 84) gemachten Beobachtungen zeigten, dass trotz der zahlreichen Versuche über Pinakone und Pinakoline von allgemeinen Regeln noch keine Rede sein kann. Zunächst haben sich die Vff. mit der Darstellung und Untersuchung des *Benzpinakons*, $C_{26}H_{22}O_2$, beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1473.)

W. Königs, *Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulphinsäuren auf Diazoverbindungen.* Das Verhalten von Diazobenzolsalzen gegen schwefligsaures Kali ist zuerst von Schmitt und Glutz und von Strecker u. Römer beobachtet worden und hat später E. Fischer zur Auffindung der Hydrazine geführt. Vf. hat schweflige Säure auf eine saure Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol einwirken lassen und erhielt eine Verbindung von der Formel $C_{12}H_{12}N_2SO_3$, welche sich mit dem von Fischer erhaltenen Hydrazinderivat $C_6H_5NH.NHSO_2C_6H_5$ identisch erwies. Um die Bildungsweise dieses Körpers zu erklären, konnte man annehmen, es habe sich aus einem Theile des Diazobenzols unter Abspaltung der Gruppe N=N-Benzolsulphinsäure gebildet, welche sich dann mit noch unzersetzten Diazobenzol vereinigt habe; das entstandene Product wäre dann durch die schweflige Säure reducirt worden. Zur Prüfung dieser Ansicht wurde salpeters. Diazobenzol mit benzosulphinsaurem Natrium behandelt und dabei *benzolsulphinsaures Diazobenzol*, $C_6H_5N=N.SO_2.C_6H_5$, in schön ausgebildeten, tafelförmigen, rothgelben Krystallen des rhombischen Systems erhalten. Dasselbe schmilzt bei 75—76° unter Gasentwicklung, ist in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Petroleumäther schwer löslich; beim Kochen mit Wasser giebt es allen Stickstoff ab und liefert Phenol, wird von conc. Salzsäure, Salpetersäure und Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber von conc. Schwefelsäure. Durch Reduction mittels Eisessig und Zinkstaub geht es in eine krystallinische Verbindung über, welche mit dem aus Phenylhydrazin und Benzolsulphochlorid dargestellten Hydrazinderivat, $C_6H_5NH.NH.SO_2C_6H_5$, identisch ist. Der in allerneuester Zeit von Fischer aufgefundene Weg zur Ueberführung der Hydrazinderivate in die entsprechenden Diazoverbindungen durch Oxydation mittels gelben Quecksilberoxyds führt auch bei dem hier genannten Hydrazinderivate zu dem gleichen Resultate. Die nach den drei oben angeführten verschiedenen Arten erhaltenen Producte $C_{12}H_{12}N_2SO_2$ geben dabei dieselben gelben Krystalle von benzolsulphinsaurem Benzol. Die Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulphinsäuren auf Diazoverbindungen, welche denen des Diazobenzols analog constituirt sind, scheint eine allgemeine zu sein. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1531.)

H. Limpricht, Ueber die *Structur der Diazoverbindungen der Sulphobenzolsäuren* und über die *Zersetzung der substituirten Sulphobenzolsäuren mit Wasser und Säuren in höherer Temperatur.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1534.)

G. Reinhard, Ueber die *Einwirkung von Sulphurylchlorid auf Resorcin.* Hierbei erhielt Vf. ein gechlortes Product von der Zusammensetzung $C_6H_4Cl_2O_2$, welches in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist, bei 100° schmilzt und sich bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren lässt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1524.)

G. Krinos, Ueber die *Trimellithsäure*. Des Vfs. Untersuchungen bestätigen die von Baeyer schon vor 8 Jahren ausgesprochene Vermuthung, dass die Stellung der Seitenketten in der Trimellithsäure 1.2.4 ist. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1491.)

P. Hunaeus und **Th. Zincke**, Ueber *Styrolenalkohol (Phenylglykol)*. 2. Mitth. Oxydationsmitttel, wie Chromsäure, übermangansaures Kali u. Salpetersäure, wirken auf Styrolenalkohol ähnlich wie auf Hydrobenzoin: die beiden ersten führen Spaltung des Moleküls herbei. Es entstehen Bittermandelöl und Ameisensäure resp. Kohlensäure, und man kann unter geeigneten Bedingungen die berechnete Menge von Bittermandelöl erhalten; Salpetersäure dagegen führt keine Bildung von Bittermandelöl herbei, das Molekül wird nicht gespalten, sondern man erhält in erster Linie *Benzoylcarbinol*, $C_6H_5—CO—CH_2OH$, und in zweiter Linie *Benzoylameisensäure*, $C_6H_5—CO—COOH$, und nur bei andauernder Wirkung geht letztere in Benzoësäure über. Das Benzoylcarbinol ist in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich, weniger leicht in verdünntem Alkohol, Ligroin u. heissem Wasser. Aus der alkoholischen und ätherischen Lösung krystallisirt es in grossen dicken sechsseitigen Tafeln, aus heissem Wasser oder heissem Ligroin in Prismen. Es schmilzt bei 85,5—86°, dass wasserhaltige bei 73—74°, ist nicht unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen tritt ein stechender Geruch auf, während gleichzeitig Bittermandelöl gebildet wird. Es ist ausgezeichnet durch seine stark reducirenden Eigenschaften auf ammoniakalische Silber- und Kupferlösung. Hierbei tritt Geruch nach Bittermandelöl auf und es scheint eine Zersetzung des Carbinols in Bittermandelöl und Formaldehyd einzutreten. Zwei Aether des Carbinols, der Essigäther u. Benzoësäureäther, wurden dargestellt. — Die Benzoylameisensäure wurde bis jetzt nur in geringer Menge erhalten und davon das Bariumsalz und das Silbersalz dargestellt. Die Bildung dieser Säure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Styrolenalkohol zeigt, dass sie gegen jenes Oxydationsmittel relativ beständig ist, wodurch die Vermuthung nahe gelegt wird, dass auch die *Mandelsäure*, $C_6H_5CH.OHCOOH$, beim Behandeln mit Salpetersäure eine ähnliche Oxydation erfahren und durch Umwandlung der CH.OH-Gruppe in die CO-Gruppe in Benzoylameisensäure übergehen könne. Directe Versuche haben diese Annahme bestätigt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1486.)

W. Thörner und **Th. Zincke**, *Ueberführung von o-Benzyltoluolderivaten in Anthracenderivate*. Die Erwartung, aus dem flüssigen Tolylphenylketon durch Abspaltung von H_2 in höherer Temperatur oder durch Einführung von 1 Cl an Stelle von 1 H in CH_3 des *o*-Ketons und Wegnahme von HCl zu einem zwischen Anthracen und Anthrachinon in der Mitte stehenden Körper $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C_6H_4$ zu gelangen, hat sich nicht erfüllt. Dagegen gelang es durch Einwirkung von Chlor ausser Chlorderivaten des *p*-Ketons als Hauptproduct ein Anthrachinondichlorid von der Formel $C_6H_4<^{CO}_{CCl_2}>C_6H_4$ zu erhalten, welches in glänzenden durchsichtigen bei 132—133° schmelzenden Prismen krystallisirt. sich mit Wasser in Salzsäure und Anthrachinon zersetzt, in absolutem Alkohol und Eisessig in der Kälte ohne Zersetzung löslich ist, sich aber beim Erwärmen damit sofort unter Entstehung eines Breies von Anthrachinonkrystallen zersetzt. Die Substitution des Chlors durch H mittels conc. HJ gelang nicht, vielmehr trat auch hier rasch Anthrachinonbildung ein. Von PCl_5 wird das Dichlorid bei 150—160° in einen krystallinischen Körper verwandelt, der nach der Analyse vielleicht $C_{14}H_8Cl_4$ ist und dessen Lösung eine schön blaue Fluorescenz zeigt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1477.)

Ch. Wachendorff und **Th. Zincke**, Ueber einige *Methylderivate des Anthracens*: Dimethylanthracen, Dimethylanthrachinon, Methylanthrachinoncarbonsäure, Anthrachinondicarbonsäure. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1481.)

C. Reischauer, Das *Juglon (Nucin)*; aus dem Nachlasse des Vfs. mitgetheilt von **Griessmayer**. In den Jahren 1856 und 1858 berichtete R. über Untersuchungen, welche er gemeinschaftlich mit Vogel über einen neuen Körper in den Wallnussschalen ausgeführt hatte. Dieser erst Nucin, später Juglon genannte Körper scheint identisch zu sein mit dem von Phipson erhaltenen Regianin. Elementaranalysen sind früher nicht mitgetheilt worden. Griessmayer ergänzt dies aus den hinterlassenen Papieren Reischauer's, wonach dem Juglon eine Zusammensetzuug, die sich sehr der des Chinons, $C_{12}H_6O_4$, nähert, zukommt, mit welchem der Körper auch durch seine übrigen Eigenschaften eine entschiedene Verwandtschaft besitzt, aber nach der Analyse weniger Sauerstoff enthalten würde. Die empirische Zusammensetzung nähert sich der Formel $C_{36}H_{12}O_{10}$, d. h. dem Dreifachen der Formel des Chinons weniger 2 Aeq. Sauerstoff. Ferner wird eine Kupferverbindung beschrieben, deren Analyse auch zu keinem bestimmten Resultate führte. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1542.)

J. Piccard, Ueber das *Cantharidin* und ein Derivat desselben. Die Dampfdichte des Cantharidins, von **F. Krafft** nach der V. Meyer'schen Methode bestimmt, beträgt im Mittel 6,44. Die gewöhnlich angenommene Molecularformel, welche zur Dampfdichte 3,88 führt, muss daher zu $C_{10}H_{12}O_4$ verdoppelt werden. Es erweicht bei 210° und schmilzt bei 218°. Durch Jodwasserstoffsäure wird es in *Cantharsäure* umgewandelt. Dieselbe ist in Wasser löslich, in Benzol unlöslich, in Alkohol sehr leicht in Aether schwer löslich; ihre Lösung in

Glycerin zeigt auf die Haut gebracht keine blasenziehende Wirkung. Sie krystallisirt wasserfrei und lässt sich unzersetzt schmelzen, zersetzt sich aber in höherer Temperatur unter Verflüchtigung einer aromatischen Flüssigkeit. Sie verhält sich wie eine starke Säure, neutralisirt alkalische Basen vollkommen, zersetzt Carbonate unter Aufbrausen und wird durch Essigsäure entweder nicht oder nur sehr unvollkommen aus ihren Salzen abgeschieden. Das Cantharidin dagegen besitzt nur äusserst schwach saure Eigenschaften. Beide sind übrigens in ihrer Zusammensetzung identisch, also isomer im weiteren Sinne des Wortes. Die alkalischen Salze der Cantharsäure entsprechen der Formel $C_{10}H_{11}O_3.OM$. Das Bleisalz hat die Formel $2(C_{10}H_{11}O_3.O)Pb$. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1504.)

7. Analytische Chemie.

B. W. Gerland, Ueber die *Anwendung des Vanads zur Titerstellung der Permanganatlösung.* Am besten eignet sich hierzu das geschmolzene Pentoxyd. Genau abgewogene Mengen von 2,3 bis 0,23 Grm. werden in einem geräumigen Kolben mittels schwefliger Säure reducirt und dann in demselben Gefässe zur Titerstellung benutzt. Die erste Menge entspricht ca. 50 C.-C. halb normaler, die kleinste 50 C.-C. zwanzigstel normaler Permanganatlösung. Dieselbe Flüssigkeit kann immer wieder von Neuem benutzt werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1516.)

B. W. Gerland, Ueber die *Analyse der Vanadsulphate und ihrer Doppelsalze mit Alkalien.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1513.)

L. Manetti und **G. Musso,** Ueber eine *Fehlerquelle bei der im Trockenrückstande vorgenommenen Bestimmung des Fettes in der Milch und den aus ihr gewonnenen Producten.* Vf. hat gefunden, dass man, wenn man das Fett durch Extraction mit Aether u. Verdunsten desselben bestimmt, nicht in allen Fällen richtige Resultate erhält. Viele Substanzen, wie z. B. nicht ganz frische oder sauer gewordene Milch, Butter, Parmesankäse, auch Heu etc. enthalten ausser dem Fette eine andere in Aether lösliche Substanz, welche sich nach dem Abdampfen des Aethers in Form zähflüssiger rother Tröpfchen ausscheidet und über deren Natur sich etwas Genaueres nicht sagen lässt. Hierdurch werden die Angaben für den Fettgehalt zu hoch. Dass der so begangene Fehler nicht ganz unbedeutend ist, zeigen die Vff. durch Mittheilung verschiedener Analysen. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 397; von den Vff. mitgetheilt.)

L. Manetti und **G. Musso,** Ueber die Art u. Weise, die Menge des *durch Lab gerinnbaren Käsestoffes in der Milch zu bestimmen.* Wenn es sich darum handelt, die Metamorphosen zu erforschen, welche die Albuminate bei der Käsebereitung erfahren, und zu gewerblichem Zwecke die Menge zu bestimmen, in welcher sie zu Käse werden und daher eine möglichst vortheilhafte Verwerthung finden, ist es nicht räthlich, die Milch mittels Säuren, sondern mittels Labes zu fällen. Aus mehrfachen Gründen kann das mittels Lab erhaltene Gerinnsel nicht dem bei Anwendung der Essigsäure gewonnenen qualitativ u. quantitativ gleich sein. Bei den Milchanalysen, die in Anstalten unternommen werden, in welchen die Milch zu Käse verarbeitet wird, ist es daher zweckmässiger, die Menge des durch Lab zu Käse werdenden Käsestoffes zu bestimmen und die durch Säuren fällbare Käsestoffmenge unberücksichtigt zu lassen, als etwa umgekehrt zu verfahren. Bei dieser Bestimmung geht man folgendermaassen zu Werke: Es werden in einer Porcellanschale 50 Grm. zu Käse zu machender Milch abgewogen, oder aber man giesst in dieselbe 50 C.-C. dieser Milch. Letztere kann frisch oder abgerahmt sein; gut ist es aber, dass sie ungefähr den Säuregrad habe, welchen sie für gewöhnlich besitzt, wenn sie zu Käse verarbeitet wird. Sollte aus irgend einem Grunde die betreffende Probe zu sauer sein, so würde man die überschüssige Säure durch kohlensaures Natron zu sättigen haben, wobei man jedoch darauf zu achten hat, dass ein auf blaues und empfindliches Lackmuspapier gebrachter und darauf eine Minute gelassener Tropfen darauf noch eine deutliche weinrothe Färbung hervorbringt. Die Schale wird nun in ein Wasserbad von 50—60° C. gebracht und darin belassen, bis die Milch die Temperatur von 39—40° C. erreicht hat. Dann giesst man zur Milch einige Tropfen Glycerinlösung hinzu*, rührt mittels des Thermometerrohres um und lässt Schale sammt Inhalt in einem Medium von 35—40° (auch im Wasserbade, falls sich dessen Wasser genügend abgespült hat). Gut ist es, dass die Menge des zuzusetzenden Labes eine solche

---

* Um eine solche Lösung von Lab in Glycerin darzustellen, nimmt man die Schleimhaut des Labmagens von einem noch saugenden Kalbe, trocknet sie, bewahrt sie einige Monate auf, schneidet sie dann in Streifen und macerirt diese einige Tage lang in 100 C.-C. Glycerin, schüttelt die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit und giesst sie zuletzt ab. Man kann eine wirksamere Lösung erhalten, indem man auf dieselbe Menge des Lösungsmittels mehrere Labmägen verwendet und das nach Berührung mit dem ersten Magen decantirte Glycerin nach und nach auf einen zweiten, dritten Magen und so weiter wirken lässt. Wie Pavesi und Rotondi beobachteten und die Vff. selbst zu bestätigen Gelegenheit hatten, bleibt die Glycerinlösung des Labes unbestimmt lange wirksam.

sei, dass die Gerinnung binnen weniger als 10—15 Min. erfolge. Einige Minuten nach erfolgter Gerinnung spaltet man das Gerinnsel mit einem Spatel und untersucht die Farbe des aus dem Spalte hervorquellenden Serums. Quillt dieses rasch hervor und ist es citronfarben, so ist es ein Zeichen, dass die coagulirende Wirkung des Labes vollendet ist, und dann zerschneidet man das Gerinnsel durch in verschiedener Richtung in demselben mit dem Spatel geführte Schnitte in kleine Würfel. Tritt aus dem Spalte spärliches und milchweisses Serum hervor, so wird man mit dem Zerschneiden der Masse abwarten müssen, bis der vorerwähnte Befund wahrgenommen wird. Beim Zerschneiden des Gerinnsels muss man vorsichtig zu Werke gehen, damit nicht eine übermässige Menge Fett in das Serum übergehe, was das Filtriren erschweren würde.* Nun wird durch ein Filter aus braunem Papiere (Pratt und Dumas) von lockerem Gefüge decantirt; man giesst auf das Gerinnsel laues Wasser, rührt um, zertheilt das Gerinnsel (das immer stärker in eine Masse zu verschmelzen neigt) und giesst das Wasser auf das Filter. Man wiederholt so lange dieses Waschen, bis einige Tropfen des letzten Wassers gar nicht mehr die Fehling'sche Flüssigkeit reduciren. Ist die Flüssigkeit vollständig abfiltrirt, so stellt man die geeignete Beschaffenheit des Filters wieder her, indem man durch dasselbe einige Cubikcentimeter eines Gemisches von Weingeist und Aether durchgehen lässt; man giesst in dieselbe Schale 40 bis 50 C.-C. absoluten oder concentrirten Alkoho; lässt im Wasserbade durch einige Minuten kochen (während man die Schale mit einer Glasplatte bedeckt hält) und giesst den kochenden Alkohol auf das Filter. Man wiederholt diese Operation, bis der letzte Alkohol keine Spur Fett mehr enthält. Die so behandelten Käsestoffkörner (die man vor dem Auswaschen mit Alkohol möglichst zerkleinert hat) sind wie hornig geworden. Man wäscht sie noch zwei oder mehrere Male mit Aether aus, den man auf das Filter giesst. Dieses wird nun auf einer Glasplatte ausgebreitet, das ihm aufliegende Gerinnsel mit einem Spatel abgehoben und auf ein Uhrglas gebracht. Man legt auch noch auf letzteres die Körner, welche in der Schale geblieben waren, sowie die an den Wänden derselben haftenden Theilchen. Das Gerinnsel wird sodann in einen Luftofen gebracht, bei 115°C. vollständig getrocknet und gewogen. Die getrocknete Substanz muss vollkommen weiss sein oder höchstens ganz leicht ins Gelbe spielen; sind einige Körper dunkel geblieben, so zeigt dies, dass das Gerinnsel Milchzucker oder Fett oder beides enthält. Das gefundene Gewicht, mit zwei multiplicirt, giebt die Menge des in 100 Thln. Milch enthaltenen, durch Lab gerinnbaren Käsestoffes, nebst den unlöslichen Phosphaten des Gerinnsels. Letztere kann man durch einfaches Einäschern bestimmen und so als Differenz das Gewicht der organischen Substanz ermitteln. Doch ist eine solche Scheidung in der Mehrzahl der praktischen Fälle überflüssig. (Ztschr. anal. Chem. 16. 404; von den Vffn. mitgetheilt.)

G. Musso, Ueber die *Bestimmung des Stickstoffes in der Milch und ihren Producten.* (Ztschr. anal. Chem. 16. 406; C.-Bl. 1877. 9.)

L. F. Nilson, Ueber Bunsen's Methode, *Antimon und Arsen zu trennen.* Diese Methode, wie sie von Fresenius in seiner „Anleitung zur quant. chem. Analyse" 6. Aufl. 1. 636 wiedergegeben ist, gründet sich auf die Unlöslichkeit des Antimontrisulphides und die Löslichkeit der entsprechenden Arsenverbindung in Kaliumdisulphit. Unregelmässigkeiten, die Vf. bei Anwendung derselben beobachtete, veranlassten ihn zu einer Prüfung, nach der es vollkommen unmöglich erscheint, eine anwendbare Trennungsmethode auf das von Bunsen beobachtete verschiedene Verhalten der beiden Sulphide zu gründen. Die Verschiedenheit liegt aber nicht in dem Verhalten derselben zum Kaliumdisulphit, sondern zum Kaliumhyposulphit; hat sich davon eine hinreichende Menge in der Lösung gebildet, so fällt das Antimon vollständig nieder, wenn man nach Verlauf einiger Zeit filtrirt; filtrirt man dagegen die Flüssigkeit noch warm, oder ist die Quantität des Kaliumhyposulphites nicht genügend, so bleibt mehr oder weniger davon in der Lösung. Ist Arsen zugleich anwesend, so giebt es, wie es scheint, gar keine Umstände, unter denen man eine wirkliche Trennung der beiden Grundstoffe nach diesem Verfahren bewirken kann; mit dem Antimon fällt nämlich stets Arsen nieder und unter Umständen kann dasselbe auch zum Theil in der Lösung mit einer grösseren oder geringeren Quantität Arsen bleiben. Unter den von Bunsen angeführten Beleg-Versuchen ist nur ein einziger beweisend, nämlich die von Diffené ausgeführte Analyse eines Gemenges von Spiessglanz und arseniger Säure; dass dieselbe das mitgetheilte recht gute Resultat gegeben hat, muss als ein Werk des Zufalles angesehen werden.

Hieran knüpft Vf. eine Mittheilung über eine *charakteristische Reaction des Antimons*, welche so empfindlich ist, dass man mittels derselben auch äusserst geringe Spuren dieses

---

* Zur Beschleunigung des Filtrirens dient vortrefflich ein Apparat, der aus einem Trichter besteht, umgeben von einer Kapsel, worin Wasser eingegossen und mittels einer kleinen, an einer Erweiterung derselben angebrachten Lampe im Kochen erhalten wird. Das kochende Wasser steht in unmittelbarer Berührung mit der äusseren Wand des Trichters.

Elementes entdecken kann. Um dies zu zeigen, braucht man nur 1—2 Grm. Natriumhyposulphit in einigen Cubikcentimetern Wasser zu lösen, die Flüssigkeit mit eben so viel einer gesättigten Lösung schwefliger Säure zu versetzen und dann eine unwägbare Menge von Brechweinstein hinzuzufügen. Die Flüssigkeit, welche beim Zusatze der schwefligen Säure gelblich gefärbt wird, kocht man, nachdem der Brechweinstein gelöst ist, in einem Proberöhrchen. Dabei trübt sie sich etwas vom ausgeschiedenen Schwefel, welcher jedoch bald wieder verschwindet, und opalisirt nach einige Augenblicke fortgesetztem Kochen roth mit bläulichem Reflex oder mit derselben Farbenerscheinung, als wenn Spuren seleniger Säure von schwefliger Säure und Salzsäure reducirt werden und wie es scheint mit eben derselben Empfindlichkeit. Durch diese Reaction ist es z. B. möglich, in arseniger Säure auch die kleinste Einmischung von Antimonoxyd schnell zu entdecken, was man mit den vorher bekannten Reactionsmitteln kaum erzielen konnte. (Ztschr. analyt. Chem. **16.** 417.)

O. Maschke, Zur *Böttger'schen Zuckerprobe.* Trotz der Vortrefflichkeit der von Brücke (1875. 733) angegebenen Modification der Böttger'schen Zuckerprobe glaubt Vf. doch auch die nachstehende Abänderung, welche bei gleicher Sicherheit einige praktische Vorzüge bietet, mittheilen zu sollen. Zur Fällung vorhandener Proteïnstoffe benutzt er nach den Angaben C. Sonnenschein's (1873. 423) eine mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung von wolframsaurem Natrium. An zweiprocentigen Gemischen von defibrinirtem Blute mit Wasser hat Vf. sich sicher überzeugt, dass die Beseitigung jener Stoffe so vollständig geschieht, dass bei der Prüfung mit Wismuth auch nicht die geringste Menge von Schwefelwismuth zu erkennen ist. Die Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien würde allerdings störend wirken, allein auch diese Substanzen lassen sich durch eine kleine Aenderung in dem Untersuchungsgange leicht entfernen. In Bezug auf Harn, als der am häufigsten auf Zucker zu prüfenden Flüssigkeit, ist das ganze Verfahren folgendes.

Man versetzt den Harn mit $^1/_4$—$^1/_3$ Vol. Wolframlösung und filtrirt, wenn durch vorhandene Proteïnstoffe ein Niederschlag entstanden ist, nach einigen Minuten. War der Niederschlag bedeutend, so muss durch erneuten Zusatz von Wolframlösung zu dem Filtrate die wirklich erfolgte vollständige Ausfällung festgestellt werden. Zu der klaren Flüssigkeit wird nun etwa ein halbes Volum starker Natronlauge und eine kleine Menge basisch salpetersaures Wismuth — etwa von dem Volumen eines halben Pfefferkornes — gesetzt. Unbekümmert um die in der Regel auftretende schmutzig violette, blaue oder grüne Färbung schüttelt man einige Male tüchtig durch und sieht nun zu, ob das sich absetzende Wismuth bräunlich oder schwärzlich gefärbt ist. Ist dieses der Fall, so ist in der Flüssigkeit Schwefelnatrium vorhanden. Dann allerdings muss man zu einer neuen Portion Harn greifen, diese mit Essigsäure schwach ansäuern und am besten in einem Reagenzglase mit einer Messerspitze basisch salpetersauren Wismuths tüchtig durchschütteln. In sehr kurzer Zeit ist jede Spur von Schwefelwasserstoff entfernt, und die Flüssigkeit kann dann sofort, wie oben angegeben, behandelt werden. Man schreitet nun zum Aufkochen. Bei sehr kleinen Mengen von Zucker, wie sie auch in normalem Harn vorkommen, ist bekanntlich ein längeres Sieden nothwendig. Hierbei nun namentlich erweist das basisch salpetersaure Wismuth sehr gute Dienste. Ohne irgend ein unangenehmes, bis zum Hinausschleudern gesteigertes Stossen kann die Flüssigkeit beliebig lange im Reagenzglase zum Aufwallen gebracht werden. Vf. macht ferner darauf aufmerksam, dass Wismuthoxyd in kochender Natronlauge etwas löslich ist. Beim vollständigen Erkalten dieser Lösung entsteht eine starke weisse Trübung (Wismuthoxydnatrium?); enthielt aber die Flüssigkeit ausserdem Traubenzucker, so zeigt die Abscheidung (Wismuthoxydulnatrium?) eine tief schwarze Farbe. Bei Spuren von Traubenzucker erkennt man diese schwarze Substanz erst nach längerem Stehen durch Bildung eines Absatzes, der sich von dem überschüssigen, gelb oder grau gefärbten Wismuthoxyde stets sehr deutlich abhebt. Ein geübtes Auge jedoch kann schon während des Kochens durch den Eintritt eines eigenthümlich bräunlichen Farbentones die Reduction des gelösten Wismuthoxydes erkennen.

Bei der grossen Empfindlichkeit der modificirten Böttger'schen Probe — ein Gehalt von $^1/_{100}$ p. c. Traubenzucker ist noch vollkommen deutlich nachzuweisen — und bei der Thatsache, dass auch normaler Harn geringe Mengen Zucker enthält, könnte man in Zweifel gerathen, ob irgend ein Harn diabetischer Natur sei oder nicht. Tritt jedoch tiefe Schwärzung des ungelösten Wismuths noch vor dem wirklichen Aufwallen der Flüssigkeit ein, so kann man unbedenklich auf Diabetes erkennen; zweckmässig bleibt es aber immer, das Verhalten normalen Harns verschiedener Personen sich einmal näher anzusehen.

Die in Anwendung kommende Wolframlösung wir nach folgenden Verhältnissen dargestellt: 30 Thle. krystallisirtes wolframs. Natrium, 75 verdünnte Essigsäure (30 p. c. Essigsäurehydrat enthaltend) und 120 Thle. Wasser. (Ztschr. anal. Chem. **16.** 425.)

O. Maschke, Ueber das *Verhalten der Wolframsäure zu einigen Bestandtheilen des Harns.* (Ztschr. anal. Chem. **16.** 427.)

H. Hager, Eine neue Methode der *gewichtsanalytischen Bestimmung der Glykose und des Quecksilbers.* Bisher kannte man keinen sicheren Weg, die Glykose (Traubenzucker) gewichtsanalytisch zu bestimmen, und doch giebt es Fälle, wo diese Bestimmungsweise vor

der maassanalytischen mit kalischer Kupferlösung oder kalischer Mercuricyanidlösung den Vorzug haben würde. Sollte nun auch das vom Vf. in dieser Beziehung angewendete Reagens nicht allen Ansprüchen des Analytikers genügen, so dürfte es möglicher Weise Veranlassung geben, einem anderen Reagens nachzuspüren, welches sich speciell für die gewichtsanalytische Bestimmung der Glykose verwerthen liesse. Das Reagens, welches er in Vorschlag bringt, ist eine saure Mercuriacetatlösung, welche Natriumchlorid enthält, und welches die Wägung der Glykose als Mercurochlorid (Calomel) möglich macht. Dieses Reagens setzt man in folgender Weise zusammen: 30,0 Grm. rothes Mercurioxyd werden mit 30,0 Grm. Natronacetat zerrieben, in einem gläsernen Kolben mit 25,0 Grm. conc. Essigsäure (oder 100 C.-C. verdünnter Essigsäure der Pharm. Germ.) übergossen, hierauf mit 50,0 Grm. Natriumchlorid oder Kochsalz und so viel warmem Wasser versetzt, dass die Lösung ca. 1 Lit. ausfüllt. Durch Schütteln und unter gelinder Erwärmung erfolgt die Lösung, welche man nach dem Erkalten filtrirt. An einem schattigen Orte in dicht geschlossenem Gefässe hält sie sich über Jahr und Tag. Wird eine wässerige saure oder neutrale Glykoselösung mit dem Reagens im Ueberschusse versetzt und entweder der Hitze des Wasserbades ausgesetzt oder über freiem Feuer gekocht, so erfolgt eine Abscheidung von Mercurochlorid. Es ist nothwendig, dass die Flüssigkeit während des Kochens die saure Reaction bewahrt, im anderen Falle erfolgt neben der Abscheidung des Calomels die des metallischen Quecksilbers, und der Bodensatz ist nicht weiss, sondern grau. Die Reaction ist beendigt, wenn nach einer ein- bis zweistündigen Erhitzung einige klar abgegossene Tropfen der Flüssigkeit durch Aetzammon noch getrübt werden, das Reagens also im Ueberschusse vorhanden ist, und die abfiltrirte Flüssigkeit, wiederum gekocht, nicht mehr Calomel fallen lässt. Die Kochung geschieht in einem gläsernen Kolben, welchem man mittels durchbohrten Korkes ein 10—15 Cmtr. langes Glasrohr aufgesetzt hat, um auf diese Weise dem Verdampfen von Essigsäure vorzubeugen. 2 Aeq. Glykose ($2 \times 180 = 360$) erfordern 18 Aeq. Mercurioxyd ($18 \times 108 = 1944$) und geben aus: 9 Aeq. Mercurochlorid ($235,5 \times 9 = 2119,5$); oder 1 Grm. Glykose erfordern 5,4 Grm. Mercurioxyd und geben 5,9 (genauer 5,88) Calomel aus. Da das Reagens im Ueberschusse auf die Glykose einwirken muss, so sind auf 1,0 Grm. Glykose mehr als 180 C.-C. des Reagens zu verwenden. Die saure natriumchloridhaltige Mercuriacetatlösung verhält sich indifferent gegen Rohrzucker, Glycerin, arabisches Gummi, Dextrin, Harnsäure. Bei der Untersuchung auf Harnzucker lässt es sich nicht anwenden, weil im Harne noch Substanzen vorhanden sind, welche reducirend wirken. Von den Alkaloiden wirken z. B. die Chinaalkaloide, Morphin reducirend, nicht aber Strychnin. Umgekehrt zeigt die vorstehend angegebene Methode der Glykosewägung die Wege an, Quecksilber als Mercuriverbindung in seinen Lösungen quantitativ zu bestimmen, z. B. im Harne. Man versetzt den Harn mit Traubenzucker, etwas Natriumchlorid, einer genügenden Menge Essigsäure, bewirkt die Lösung unter gelindem Erwärmen, filtrirt und kocht. Das abgeschiedene Mercurochlorid kann ohne Nachtheil, wenn die Zweckmässigkeit vorliegt, mit verdünnter (5 proc.) Salzsäure gewaschen werden. In den vom Vf. ausgeführten Analysen hat er es zuerst mit stark verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, zuletzt mit Weingeist ausgewaschen und nach dem Trocknen im Wasserbade gewogen. Das gefundene Gewicht des Mercurochlorides, dividirt durch 5,88, ergiebt die Menge der Glykose, dividirt durch 6,19, die Menge Saccharose oder Rohrzucker, welche durch Säure in Glykose umgesetzt ist. (Pharm. Centralh. **18.** 313.)

Edw. Hart, Zur *volumetrischen Bestimmung des Eisens in Eisenerzen*. Vf. spricht sich für die Bestimmung mittels Chamäleon als die beste aus. Er findet die grösste mit der Ausführung derselben verbundene Schwierigkeit in der am „raschesten und billigsten" zu erzielenden Reduction des Oxydes zu Oxydul, zu welcher er gleichzeitig vier im Platinschiffchen eingewogene Proben von höchstens 0,30 Grm. in einem Porcellanrohre mindestens 3 Stunden lang bei Rothgluth der Einwirkung eines trocknen Wasserstoffstromes aussetzt (ein in Deutschland längst bekanntes und ausgeübtes Verfahren). Nach dem Erkalten der Proben im Gasstrome werden die Schiffchen in vier verdünnte heisse Schwefelsäure enthaltende Kölbchen sorgfältig entleert und letztere mit doppeltdurchbohrten Stopfen verschlossen, durch welche man bis zu genügend erfolgter Auflösung des Probirgutes und durch vorsichtiges Eintauchen der Kölbchen in kaltes Wasser bewirktem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit ununterbrochen Wasserstoff zuströmen lässt, worauf man in der gewöhnlichen Weise mit Chamäleon titrirt. Leuchtgas kann man an Stelle des Wasserstoffes nicht anwenden, da verschiedene von dessen Bestandtheilen von der heissen Flüssigkeit absorbirt werden u. auf das Permanganat reducirend wirken. Beim Probiren mancher Brauneisensteine, namentlich Raseneisensteine (Limonite im engeren Sinne), hat man mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass das durch Wasserstoff reducirte Eisen nur schwierig, zuweilen gar nicht in Lösung geht; lässt man indessen nach Dr. T. M. Drown's Vorschlage über das erhitzte Probirgut vor der Reduction Sauerstoff oder atmosphärische Luft hinwegstreichen, so wird die im ersteren enthaltene kohlige Substanz zerstört, und die Auflösung des danach reducirten Eisens erfolgt sehr leicht. In dieser abgeänderten Form ist das Verfahren elegant und sehr zuverlässig. Fast alle Magneteisensteine hinterlassen beim Auflösen

in Säuren einen eisenhaltigen Rückstand, dessen Metallgehalt sich in der angegebenen Weise nicht reduciren lässt; doch ist in dieser Beziehung das beschriebene Verfahren weder besser, noch schlechter als die gewöhnlichen Methoden.

Um auf weniger kostspielige Weise und rascher zum Ziele zu gelangen als mittels Permanganat, befürwortet Vf. die Reduction der chlorwasserstoffsauren Lösung des Probirgutes durch Zinnchlorür. Er löst den feingepulverten Eisenstein im Becherglase in Chlorwasserstoffsäure auf, verdampft bis fast zur Trockne, fügt wenig Wasser und dann aus einer Bürette Zinchlorür im Ueberschusse hinzu. Nachdem Entfernung der Lösung erfolgt ist, versetzt man mit etwas Stärkemehl und lässt aus einer zweiten Bürette Jodlösung bis zu bleibender Bläuung hinzufliessen. Vf. empfiehlt, die eisenhaltige Lösung ziemlich concentrirt und warm, das Zinnchlorür aber frisch bearbeitet anzuwenden; 1 C.-C. des letzteren war 0,012 Grm. metallischem Eisen und 3 C.-C. Jodlösung äquivalent. Eine Versuchsreihe von zehn nach Drown's Verfahren ausgeführten Bestimmungen des Eisengehaltes in einem Limonite gab im Mittel 38,235 p. c., zwei Bestimmungen nach der Chamäleonprobe ergaben für dasselbe Erz einen Durchschnittsgehalt von 38,17 und eine von Drown ausgeführte Gewichtsanalyse von im Mittel 38,14 p. c. metallischem Eisen — Resultate, welche für thechnische Zecke hinreichende Uebereinstimmung zeigen. Auch den Ansprüchen auf rasche Ausführbarkeit dürfte das Verfahren wohl entsprechen, insofern im Laufe von 80 Minuten bei zwei verschiedenen Versuchsreihen je vier Proben eingewogen, in Lösung gebracht, titrirt und während des Auflösens des Probirgutes die Zinnlösungen gestellt wurden, so dass im Durchschnitte eine jede Probe einen Zeitaufwand von nur 20 Minuten beanspruchte. Zur Titerstellung benutzt Vf. vorzugsweise metallisches Eisen, welches er unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat in Chlorwasserstoffsäure löst, worauf er die Lösung bis fast zur Trockne verdampft; dadurch scheint jede Spur von freiem Chlor beseitigt zu werden. Eine auf diese Weise frisch dargestellte Eisenchloridlösung wird durch Zusntz von Zinnchlorür fast augenblicklich reducirt; nachdem die erstere aber einige Zeit gestanden, geht die Reduction langsamer vor sich und es scheint dazu weniger Zinnlösung erforderlich zu sein. Von einer mehrere Monate alten Eisenchloridlösung, von welcher 1 Vol. durch Fällung mit Ammoniak in einer Platinschale 0,1024 und 0,1025 Eisen gegeben, gab ein gleiches Volum bei der Bestimmung mittels Zinnchlorür 0,1017, 0,1012, 0,1010 und 0,1007 — Werthe, welche weder hoch genug sind, noch unter einander genügend übereinstimmen. (Pol. J. **225**. 530.)

8. Technische Chemie.

G. Lunge, Ueber die *Denitrirung von nitroser Schwefelsäure durch schweflige Säure.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 1432.)

Ferd. Fischer, Ueber die *Zusammensetzung der aus einem Potascheofen entweichenden Rauchgase.* Vf. theilt die Resultate von Gasuntersuchungen mit, die er an einem Ofen, der zur Gewinnung von Potasche aus Wollschweisslaugen in Döhren dient, angestellt hat. Die Gase enthalten wie im Sodaofen selten Kohlenoxyd, trotz der stark russenden Flamme, dagegen fast immer freien Sauerstoff; ausserdem Kohlensäure und Stickstoff. Nur wenn die Wollfette in voller Gluth sind, verschwindet der Sauerstoff, auch bei offenen Feuerthüren, oft vollständig und es tritt etwas Kohlenoxyd auf. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1510.)

Ant. Hauch, *Verröstung der Kiesschlieche in Haufen.* (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **36**. 363.)

H. Hartmann, *Reiseskizzen* aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika: Die Eisenindustrie-Verhältnisse der südlichen Staaten Kentucky, Tennessee, North Carolina, Alabama, Georgia. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **36**. 353.)

O. N. Witt, Ueber einige *neue Farbstoffe*: *Jaune acide*, ein hydroxylirtes sulphonirtes Azobenzol; *Tropäoline*, verschiedene von der Firma W. Thomas u. Dower fabricirte neue Orangefarbstoffe, welche als Sulphosäuren hydroxylirter und amidirter Azokörper dem Färber vortreffliche Dienste leisten. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1509.)

J. Dépierre, Mittheilungen über die *Indigobereitung* in Pondichérry und an der Küste Koromandel. (Pol. J. **225**. 601.)

F. Reverdin, Ueber *Chrysolin*, einen neuen gelben, vom Resorcin derivirenden Farbstoff. Dieser Farbstoff, welcher seit März dieses Jahres in der Fabrik von P. Monnet und Co. in Genf fabricirt wird, entsteht durch gleichzeitige Einwirkung von Phtal- u. Schwefelsäure auf Benzylresorcin. *Benzylresorcin* wird sehr leicht entweder durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Resorcin bei Gegenwart von Zinkstaub, oder durch Erhitzen einer alkalischen und alkoholischen Lösung von Resorcin mit Benzylchlorid oder endlich durch Erhitzen im Oelbade von 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Benzylchlorid auf 150° erhalten. Die einfachste Methode der Darstellung besteht darin, dass man das Benzylchlorid allmälig dem geschmolzenen Resorcin zusetzt; es entweichen reichliche Mengen von Chlorwasserstoff u. die Masse wird rothbraun. Wenn alles Benzylchlorid zugesetzt ist, so erhitzt man im Oelbade am Rückflusskühler auf 150°, bis die Salzsäureentwickelung aufhört. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, zur Entfernung der letzten Spuren von Benzylchlorid gekocht, dann absetzen gelassen und decantirt. Die so erhaltene Verbindung ist ein dunkel-

gefärbtes dickes, in Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel, welches bei sehr hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedet. Es löst sich in Alkohol mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz. Es ist gleichfalls mit gelber Farbe in Benzol, Chloroform und Aether löslich. Zur Darstellung des *Chrysolins* ist es nicht nöthig, zuvor das Benzylresorcin abzuscheiden. Man verfährt folgendermaassen. Im Oelbade erhitzt man in einer emaillirten Eisenretorte ein Gemenge von 460 Grm. Schwefelsäure und 1 Kgrm. gewöhnlicher Phtalsäure auf 130—140°. Letztere wird hierbei in Phtalsäureanhydrid umgewandelt. Hierauf fügt man hinzu 1 Kgrm. Resorcin, 460 Grm. Schwefelsäure und 1 Kgrm. Benzylchlorid und erhitzt gelinde im Wasserbade. Das Erhitzen kann aufhören, wenn Salzsäure zu entweichen beginnt; die Vollendung der Reaction geht dann von selbst von Statten. Sobald die Salzsäureentwickelung aufhört (was nach 3—4 Stunden der Fall ist), so erhitzt man noch 12 Stunden im Oelbade auf 135—145°. Nach dem Abkühlen zerschlägt man das feste Reactionsproduct in Stücke und löst es in verdünntem Aetznatron auf, wobei man längere Zeit zum Sieden erhitzt. Wenn der Rückstand sich nicht mehr vermindert, so wird filtrirt und die Lösung durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, in der zum Sättigen der Säure nöthigen Menge kohlens. Natrons gelöst und zur Trockne gedampft. Das Natronsalz des benzylirten Fluorescins ist das Chrysolin. Dasselbe besitzt eine grüne metallische Farbe und bildet zerrieben ein rothbraunes Pulver; es ist in Wasser und Alkalien löslich und in diesen Lösungen, welche eine prachtvoll grüne Fluorescenz besitzen, entsteht durch Säuren ein flockiger gelber Niederschlag. Es giebt Brom-, Jod- und Nitroderivate, welche ebenfalls schöne Farbstoffe sind. Das Chrysolin wird von Seide und Wolle direct fixirt; doch wendet man bei Wolle lieber Bleizucker- oder Alaunbeize an. Baumwolle wird mit schwefelsaurer Thonerde gebeizt. Der Farbenton des Chrysolins gleicht dem der Curcuma und widersteht der Einwirkung des Lichtes. — Gelbe Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man statt Benzylchlorid Chloride, Bromide und Jodide der Fettreihe anwendet. Wird Methylresorcin, welches man durch Erhitzen von Natriumresorcin in alkoholischer Lösung mit Methylchlorid erhält, in der angegebenen Weise behandelt, so entsteht eine gelb gefärbte Substanz. (Mon. Sc., Chem. N. **36**. 136.)

Ueber die Stärkeformel und über Stärkebestimmungen,

von

Robert Sachsse.

Die Formel $C_6H_{10}O_5$, durch welche die Zusammensetzung der Stärke gewöhnlich ausgedrückt wird, stimmt auch mit den besten der vorhandenen Stärkeanalysen nur sehr unvollkommen überein. Aus diesem Grunde hat W. Naegeli (Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe 33) statt der genannten die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ als passendsten Ausdruck für die procentische Zusammensetzung der Stärke vorgeschlagen. Dieselbe unterscheidet sich von der bisher üblichen, wenn sie versechsfacht wird, nur durch ein Plus von 1 Mol. H_2O, stimmt aber mit den Resultaten der vorhandenen Analysen besser überein.

Diese wenn auch geringe Umänderung der Stärkeformel hat auch ein analytisches Interesse, da sie bei Bestimmungen auf die Berechnung der Stärke Einfluss hat. Die Bestimmungen der Stärke geschehen bekanntlich in der Weise, dass man die Stärke in Zucker verwandelt, diesen bestimmt und aus seiner Menge die Stärke berechnet. Ist nun die Stärkeformel $C_6H_{10}O_5$ mit dem Moleculargewichte 162, so rechnen sich 180 Gewthle. Dextrose auf 162 Gewthle. Stärke, oder 100 auf 90 um, ist dagegen die Stärkeformel $C_{36}H_{62}O_{31}$, so rechnen sich $6 \times 180 = 1080$ Gewthle. Dextrose auf 990 Gewthle., oder 108 auf 99 um. Der Unterschied zwischen den beiden Quotienten $\frac{90}{100}$ und $\frac{99}{108}$ ist allerdings gering, wird aber dennoch bei Stärkebestimmungen fühlbar, da Differenzen von 1—2 p. c. entstehen, je nachdem man den einen oder den anderen zur Rechnung benutzt. Ich habe daher eine Entscheidung zwischen den beiden fraglichen Zahlen dadurch herbeizuführen gesucht, dass ich die Menge der überhaupt aus einem bestimmten Gewichte Stärke erzeugbaren Dextrose

genau bestimmte. Es musste hieraus entweder das Verhältniss 100:90 oder 108:99 hervorgehen.

Zur quantitativen Ueberführung der Stärke in Dextrose sind verschiedene Vorschriften gegeben worden, die zu diesem Zwecke sämmtlich die Anwendung von Schwefelsäure empfehlen. Die neueste dieser Vorschriften, die von W. Pillitz (Ztschr. f. analyt. Chem. 11. 54), schreibt Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure, aber im zugeschmolzenen Rohre, bei sehr hoher Temperatur (140°) und während einer sehr langen Zeit vor (8 Stunden). Der Haupteinwurf gegen diese Methode gründet sich auf die Verwendung zugeschmolzener Röhren, die bei quantitativen Arbeiten keineswegs wünschenswerth erscheint, sowie auf die Schwierigkeit und Umständlichkeit der Operation überhaupt. Es scheint mir nun auffallend, dass man bisher immer der Schwefelsäure als invertirendem Mittel den Vorzug vor allen anderen Säuren eingeräumt hat. Jedem, der sich z. B. mit der Darstellung der Körper der Dextringruppe nach Naegeli's Vorschrift beschäftigt, muss es auffallen, wie ungleich schneller die Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Stärke einwirkt, als Schwefelsäure. Während Stärkekörner mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung schon nach 2 bis 3 Monaten mit Jod rothgelb werden, d. h. bis auf die Hüllen in Lösung gegangen sind, färbt sich Stärke mit Schwefels. von entsprechender Concentration in Berührung nach Jahren noch violet. Ich habe deshalb behufs Umwandlung der Stärke in Dextrose einfach statt der Schwefelsäure Salzsäure von 1,125 spec. Gew. angewandt.

Meine Vorschrift zur Inversion der Stärke, die ich nachher durch Zahlen belegen werde, ist die folgende: 2,5—3 Gr. bei 100—110° getrocknete Stärke werden in einem Kolben mit 200 C.-C. Wasser und 20 C.-C. Salzsäure 3 Stdn. lang am Rückflusskühler im lebhaft kochenden Wasserbade erhitzt. Hiernach ist die Umwandlung eine vollkommene, d. h. keine Abänderung des Verhältnisses, welches zwischen Wasser, Säure, Zeit und Wärme besteht, vermag aus einem bestimmten Gewichte Stärke mehr Dextrose zu erzeugen, als bei Einhaltung obiger Regeln erzeugt wird. Die angegebenen Volumina sind indess keineswegs ängstlich genau einzuhalten. Man macht sich einfach an dem Bauche des zur Ausführung dienenden Kolben eine Marke, bis wohin die 200 C.-C. Wasser reichen, spült die Stärke hinein und setzt dann so viel Wasser nach, bis die Marke erreicht ist. Nach Beendigung der Säurewirkung erhält man eine farblose Flüssigkeit, die bei Anwendung von Kartoffelstärke nur noch wenige Milligramme eines festen Rückstandes suspendirt enthält, welcher abfiltrirt und gewogen wird. Diese Theilchen bestehen, wie die mikroskopische Besichtigung zeigt, aus Zellmembranen, wohl auch höchst geringen Mengen stickstoffhaltiger Stoffe. Das Filtrat von diesem Rückstande wird mit Kali neutralisirt, auf 500 C.-C. gebracht u. ist nun zur Bestimmung fertig. Die Bestimmungen geschahen Anfangs sowohl nach dem Fehling'schen Verfahren (gewichtsanalytisch), als nach meiner Quecksilbermethode (Sitzungsber. d. Naturf. Ges. zu Leipzig 3. Jahrg. 17, 4. Jahrg. 22), später, als sich die Uebereinstimmung beider Methoden zeigte, nur nach der letzteren.

Die angewandte Kartoffelstärke enthielt 0,21 p. c. Aschenbestandtheile in der trocknen Substanz. Bei 100—110° getrocknet verloren die verschiedenen Proben folgende Mengen Wasser in Procenten der lufttrocknen Substanz:

17,3 17,7 17,8 17,7 18,0 17,6 17,9 17,8 17,8

Ich fand beim Trocknen keine Schwierigkeit, worüber anderwärts (vergl. Naegeli loc. cit. 33) geklagt wird. Die Wasserbestimmungen schneiden sehr scharf ab, so dass man über den Zeitpunkt, wenn alles Wasser entwichen ist, keineswegs in Unsicherheit bleibt.

Ich gehe nun zur Mittheilung der Beleganalysen über:

1. Angewandt 2,8545 trockne Stärke, nach der Inversion blieb ein Rückstand von 0,009 = 0,3 p. c. Von dem auf 500 C.-C. gebrachten Filtrate gaben:

18 C.-C.	0,2472 Grm.	CuO	= 0,1121 Grm.	Dextrose
18 „	0,2476 „		= 0,1123	„
18 „	0,2460 „		= 0,1115	„
		Mittel	0,11197 Grm.	Dextrose

oder 3,1103 Grm. in 500 C.-C.

Zur Reduction von 40 C.-C. der Quecksilberlösung wurden verbraucht:

21,6 C.-C. 21,6 C.-C.

Da dieses Volumen demnach 0,1342 Grm. Dextrose enthält (Sitzungsber. der Naturf. Ges. zu Leipzig 4. Jahrg. 25), so sind in 500 C.-C. enthalten 3,1065 Grm. Dextrose, was mit der obigen mit Hülfe des Fehling'schen Verfahrens gefundenen Zahl sehr nahe übereinstimmt (Differenz nur 0,0038)*. Ich benutze daher das Mittel beider Zahlen 3,1084 Grm. Dextrose in 500 C.-C. zur weiteren Berechnung. Rechnet man diese Zahl auf Stärke um, so erhält man die Werthe 2,8493 Grm. oder 2,7975 Grm., je nachdem man bei der Berechnung die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ oder $C_6H_{10}O_5$ zu Grunde legt oder procentisch und mit Hinzunahme des unlöslichen Rückstandes und der Asche:

99,8	p. c.	$C_{36}H_{62}O_{31}$	98,0	p. c.	$C_6H_{10}O_5$
0,3	„	Rückstand	0,3	„	Rückstand
0,2	„	Asche	0,2	„	Asche
100,3			98,5		

2. Angewandt 2,6215 Grm. Stärke. Unlöslicher Rückstand 0,008 = 0,3 p. c. 40 C.-C. der Quecksilberlösung = 23,5 C.-C. der auf 500 C.-C. gebrachten Zuckerlösung, das ist 2,8553 Grm. Dextrose oder 2,6173 Grm. $C_{36}H_{62}O_{31}$ oder 2,5698 $C_6H_{10}O_5$, procentisch:

---

*In dieser Uebereinstimmung der nach zwei Methoden gefundenen Resultate liegt auch die Gewähr, dass bei der Umwandlung von Kartoffelstärke nur Dextrose und kein anderer Zucker entsteht. Würde dabei etwa noch Invertzucker entstehen, der gegen Fehling'sche Flüssigkeit sich wie Dextrose verhält, von dem aber zur Reduction von 40 C.-C. der Quecksilberlösung statt 0,1342 nur 0,1072 nöthig sind (vergl. Sitzungsb. d. Naturf. Ges. zu Leipzig 3. Jahrg. 19, 4. Jahrg. 25), so müsste man natürlich nach der Quecksilbermethode höhere Resultate erhalten als nach der Kupfermethode, sobald man als Grundlage der Berechnung die Zahl 0,1342 benutzen wollte. Diese Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Kupfer- und Quecksilbermethode scheint nun, wie hier vorläufig mitgetheilt werden soll, nicht bei allen Stärkearten einzutreten. Hr. stud. chem. Müller fand nämlich in den folgenden käuflichen Stärkearten nach der Kupfermethode I u. nach der Quecksilbermethode II folgende Mengen Stärke:

	I	II
Maranta-Stärke	98,99	98,66
Mais-Stärke	98,40	98,02
Reis-Stärke	96,87	99,06
Weizen-Stärke	94,40	99,29

Während also bei der Maranta- und Mais-Stärke, wie bei der Kartoffelstärke nach beiden Methoden sehr nahe dieselben Zahlen erhalten werden, treten bei Reis- und namentlich bei Weizenstärke sehr bemerkbare Differenzen auf. Es würde dies also heissen, dass aus den zwei letztgenannten Stärkearten neben Dextrose noch ein anderer, Quecksilber in stärkerem Maasse reducirender Zucker entstehen müsse, während bei Maranta- und Maisstärke das Inversionsproduct nur, wie bei Kartoffelstärke, Dextrose wäre. Nach diesem verschiedenen Verhalten von Stärkearten verschiedener Abstammung bei der Inversion müsste man wohl chemische Unterschiede zwischen ihnen gelten lassen. Uebrigens sind schon anderweite Beobachtungen da, dass Stärke je nach der Abstammung sich gegen Reagentien verschieden verhalten kann. (Vergl. das Verhalten gegen Jod bei Naegeli loc. cit. 44.) Die in dieser Anmerkung mitgetheilten Zahlen sind nicht ein Mal, sondern mehrere Male erhalten worden, so dass Erklärung der Differenzen durch Annahme von Bestimmungsfehlern ausgeschlossen ist.

99,8 $C_{36}H_{62}O_{31}$	98,0 $C_6H_{10}O_5$
0,3 Rückstand	0,3
0,2 Asche	0,2
100,3	98,5

3. Angewandt 2,5725 Grm. Stärke. Rückstand 0,0065 = 0,25 p. c. 40 C.-C. Quecksilberlösung = 24,0 C.-C. Zuckerlösung. Hieraus:

99,4 $C_{36}H_{62}O_{31}$	97,7 $C_6H_{10}O_5$
0,25 Rückstand	0,25
0,2 Asche	0,2
99,85	98,15

4. Angewandt 2,7695 Grm. Stärke. Rückstand 0,0055 = 0,2 p. c. 40 C.-C. = 22,3 C.-C. Zuckerlösung. Hieraus:

99,4 $C_{36}H_{62}O_{31}$	97,6 $C_6H_{10}O_5$
0,2 Rückstand	0,2
0,2 Asche	0,2
99,8	98,0

5. Angewandt 2,6985 Grm. Stärke. Rückstand 0,0085 = 0,3 p. c. 40 C.-C. = 22,9 C.-C. Zuckerlösung. Hieraus:

99,4 $C_{36}H_{62}O_{31}$	97,5 $C_6H_{10}O_5$
0,3 Rückstand	0,3
0,2 Asche	0,2
99,9	98,0

6. Angewandt 2,8445 Grm. Stärke. Rückstand 0,0055 = 0,2 p. c. 40 C.-C. = 21,8 C.-C. Zuckerlösung. Hieraus:

99,2 $C_{36}H_{62}O_{31}$	97,4 $C_6H_{10}O_5$
0,2 Rückstand	0,2
0,2 Asche	0,2
99,6	97,8

7. Bei den folgenden Bestimmungen wurde die Wägung des unlöslichen Rückstandes unterlassen. Ich gebe hier nur die procentischen Werthe, wie sie sich je nach den verschiedenen Stärkeformeln berechnen:

1. 99,4 $C_{36}H_{62}O_{31}$	97,6 $C_6H_{10}O_5$
2. 99,3 „	97,5 „
3. 99,2 „	97,4 „

Endlich gebe ich noch einige Bestimmungen, bei welchen die früher angegebene Vorschrift zur Inversion variirt wurde. Es ist hieraus zu ersehen, dass ein Abweichen von derselben theils schädlich, theils unnöthig ist.

8. Angewandt 2,8565 Grm. Stärke. Zwei Stunden am Rückflusskühler mit 200 C.-C. Wasser und 20 C.-C. Salzsäure erhitzt. 40 C.-C. = 22,0 C.-C. Zuckerlösung. Hieraus:

97,8 $C_{36}H_{62}O_{31}$ 96,1 $C_5H_{10}O_5$

9. Angewandt 2,6465 Grm. Stärke. Drei Stunden mit 10 C.-C. Salzsäure u. 200 C.-C. Wasser im Wasserbade erhitzt. 40 C.-C. = 24,2 C.-C. Zuckerlösung. Hieraus:

96,0 $C_{36}H_{62}O_{31}$ 94,3 $C_6H_{10}O_5$

10. Angewandt 2,7425 Grm. Stärke. Vier Stunden mit 10 C.-C. Salzsäure u. 200 C.-C. Wasser im Wasserbade erhitzt. 40 C.-C. = 22,6 C.-C. Zuckerlösung. Hieraus:

$$99{,}2\ C_{36}H_{62}O_{31} \quad 97{,}4\ C_6H_{10}O_5$$

11. Angewandt 2,7445 Grm. Stärke. Mit 20 C.-C. Salzsäure und 200 C.-C. Wasser 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann noch $^1/_2$ Stunde über freiem Feuer am Rückflusskühler lebhaft gekocht. 40 C.-C. = 22,6 C.-C. Zuckerlösung. Hieraus:

$$99{,}2\ C_{36}H_{62}O_{31} \quad 97{,}4\ C_6H_{10}O_5$$

12. Angewandt 2,8015 Grm. Stärke. Mit 20 C.-C. Salzsäure und 200 C.-C. Wasser 4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Lösung war in diesem Falle deutlich gelblich. Der Rückstand betrug 0,0185 = 0,66 p. c. 40 C.-C. = 22,5 C.-C. Zuckerlösung. Hieraus:

97,5	$C_{36}H_{62}O_{31}$	95,8	$C_6H_{10}O_5$
0,66	Rückstand	0,66	
0,2	Asche	0,2	
98,36		96,66	

Wie aus den vorstehenden Analysen erhellt, ist das Verhältniss der aus der Stärke entstehenden Dextrose zu jener unter allen Umständen wie 108:99, d. h. man erhält richtige Resultate, wenn man die Dextrose auf die Stärkeformel $C_{36}H_{62}O_{31}$ umrechnet, während andererseits bei Benutzung der Formel $C_6H_{10}O_5$ immer eine unerklärliche, 1—2 p. c. betragende Differenz bleibt. Unter diesen Umständen und namentlich auch mit Berücksichtigung der Eingangs dieses Aufsatzes erwähnten Thatsache, dass von den vorhandenen besten Stärkeanalysen keine befriedigend auf die Formel $C_6H_{10}O_5$, wohl aber viele auf die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ passen, wird es zweckmässig sein, die alte Stärkeformel aufzugeben u. in Zukunft die von Naegeli zuerst aufgestellte Formel, $C_{36}H_{62}O_{31}$, als richtigsten Ausdruck der Zusammensetzung der Stärke gelten zu lassen, namentlich die letztere auch bei analytischen Arbeiten der Berechnung zu Grunde zu legen.

Zum Schlusse dieses Aufsatzes füge ich noch eine andere Bemerkung bei: Rührt man Stärke, die bei 100—110° entwässert worden ist, nach dem vollständigen Erkalten mit etwa so viel Wasser zusammen, dass ein dünner Brei entsteht, so bemerkt man schon durch das Gefühl eine sehr kräftige Wärmeentwickelung. Stellt man ein Thermometer in die Masse, so steigt dasselbe von etwa 15° bis 40° u. darüber. Nun wird zwar leicht beim Eindringen von Wasser in trockne poröse Körper eine Temperaturerhöhung von einigen Graden erzeugt, auch wenn an chemische Wirkung nicht zu denken ist, eine so bedeutende Temperaturerhöhung, wie sie an der Stärke zu beobachten ist, dürfte sich indess wohl kaum auf derartige Ursachen zurückführen lassen, sondern eher die Vermuthung einer zwischen Stärke und Wasser Statt findenden chemischen Verbindung rechtfertigen. Lufttrockne Kartoffelstärke enthält, wie die oben angeführten Wasserbestimmungen ausweisen, im Durchschnitte 17,7 p.c. Wasser. Nimmt man dieses Wasser als chemisch gebundenes an, wofür die Wärmeentwickelung bei seiner Aufnahme spricht, so würde dies fast genau einem Hydrate, $C_{36}H_{62}O_{31} . 12 H_2O$, entsprechen, welches gerade 17,9 p. c. Wasser fordert. (Sitzungsber. d. Naturf. Ges. zu Leipzig 1877. 30.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 47. Chemisches 21. November 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Recknagel, Manometrische Methode zur *Bestimmung der spec. Gewichte der Gase.* Von zwei gleich hohen vertical aufgestellten Röhren, welche oben offen sind, unten aber communiciren und durch Flüssigkeit von einander abgesperrt sind, möge die eine atmosphärische Luft, die andere ein beliebiges Gas enthalten. Dann wird im Falle des Gleichgewichtes die Sperrflüssigkeit in demjenigen Schenkel höher stehen, welcher das specifisch leichtere Gas enthält, und zwar ist, wenn wir Wasser anwenden, die in Millimetern ausgedrückte Niveaudifferenz gleich der in Kilogrammen ausgedrückten Gewichtsdifferenz zweier Gassäulen, welche ein Quadratmeter zur Grundfläche und die Höhe der Röhren selbst zur Höhe haben. Der Beweis für diese Behauptung ergiebt sich ohne Schwierigkeit, wenn man bedenkt, dass auf die oberen offenen Enden beider Röhren der Luftdruck mit gleicher Intensität wirkt, und dass sich zu diesem Drucke einerseits das Gewicht der Luftsäule, andererseits das Gewicht der Gassäule summirt, welche vom oberen Ende bis zum Niveau der Flüssigkeit hinabreicht. Beide Säulen hat man sich, wenn man nach der Wirkung ihres Gewichtes auf die Sperrflüssigkeit fragt, über der Flächeneinheit aufgebaut zu denken: dann wird sich das Gleichgewicht in den Röhren so herstellen, dass durch das Gewicht der Wassersäule, welche die Flächeneinheit zur Basis und die Niveaudifferenz zur Höhe hat, die Gewichtsdifferenz der Gassäulen ausgeglichen wird. Da endlich eine Wassersäule, welche 1 Mmtr. hoch über einem Quadratmeter steht, ein Kilogramm wiegt, so ist die Anzahl der gehobenen Millimeter mit der Anzahl der Kilogramme gleich, um welche die Gewichte der ebenfalls auf dem Quadratmeter aufgerichtet gedachten Gassäulen verschieden sind. In Bezug auf die Construction des Apparates, die Ausführung des Verfahrens u. die dabei anzubringenden Correcturen ist auf das Original zu verweisen. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 291.)

P. M. Schmidt, Ueber die *innere Reibung fester Körper.* (Ann. Chim. Phys. [N. F.] **2.** 241.)

A. Ritter, Beitrag zur *Lehre von den Aggregatzuständen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 273.)

G. Quincke, Ueber den *Randwinkel und die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf festen Körpern.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 145.)

E. Wiedemann, Ueber die *specifische Wärme der Dämpfe* und ihre Aenderungen mit der Temperatur. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 195.)

H. Kaiser, *Bestimmung des Verhältnisses der spec. Wärmen für Luft bei constantem Drucke und constantem Volumen* durch Schallgeschwindigkeit. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 218.)

3. Anorganische Chemie.

W. Smith, *Einwirkung von alkalischen Oxalaten auf Erdcarbonate und von alkalischen Carbonaten auf Erdoxalate.* (J. Chem. Soc. **32.** II. 245; C.-Bl. 1877. 561.)

G. Wiedemann, Ueber die *Disaggregation des Zinns.* Schon früher ist die Beobachtung gemacht worden, dass Orgelpfeifen nach längerem Gebrauche brüchig werden u. zerfallen. In ähnlicher Weise sind, wie Oudemans (Jahresber. 1872. 256) mittheilt, Platten von reinem Zinn, welches höchstens 0,3 p. c. Blei und Eisen enthielt, bei dem Transporte auf der Eisenbahn von Rotterdam nach Moskau in strenger Kälte in kleine, dem Schwefelmolybdän ähnliche Stücke zerfallen. Neuerdings ist nach einer Mittheilung des k. Feuerwerkslaboratoriums in Spandau daselbst eine ähnliche Erscheinung beobachtet worden. Eine grössere Quantität (295 Kgrm.) Zinnblech bekam blätterige Austreibungen und zerbröckelte an denselben in kleine Stückchen. Aehnlich, nur schwächer, litten später grössere Quantitäten (1950 Kgrm.) Billeton-Zinnblöcke. Die Lagerräume waren durchaus trocken; das Zinn enthielt nur Spuren fremder Metalle, keinen Schwefel und Phosphor, auch kein Zinnoxyd. Nach den Angaben von Petri lässt sich das Zinn leichter pulverisiren, als Zinnfeile aus unverändertem Zinn, und entwickelt mit Säure schneller Wasserstoff. Innerhalb der Lagerungszeit war ein strenger Winter nicht eingetreten, auch dauerte die Disaggregation fort. Es scheinen nach allen diesen Beobachtungen wohl die wiederholten kleinen Erschütterungen, vereint mit öfteren stärkeren Temperaturwechseln, z. B. bedeutenden Abkühlungen, bei dieser Disaggregation wesentlich mitzuwirken. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 304.)

R. J. Friswell und **A. J. Greenaway,** Ueber *Thalliumplatincyanid.* (J. Chem. Soc. **32.** II. 245; C.-Bl. 1877. 548)

4. Organische Chemie.

A. W. Hofmann, Ueber *Tetraphenylmelamin.* In einer vor mehr als 20 Jahren erschienen Abhandlung (1850. 466) hat Vf. einige Versuche über die Einwirkung der Wärme auf das mit Hülfe des Chlorcyans aus dem Anilin dargestellte Melanilin mitgetheilt. Dieser Körper, den er heute *Diphenylguanidin* nennt, liefert beim Erwärmen auf 170°, unter Anilin- und Ammoniakentwickelung, eine durchsichtige, schwach gefärbte, spröde Harzmasse, welche unlöslich in Wasser ist, sich aber in Alkohol auflöst. Aus der Analyse dieses Harzes, welches nicht weiter gereinigt wurde, sowie der Bestimmung des Verlustes, welchen das Melanilin beim Erhitzen erleidet, folgerte er für diese Verbindung die Zusammensetzung $C_{27}H_{25}N_7$, welche Formel 3 Mol. Melanilin — 2 Mol. Anilin

$$3\,C_{12}H_{13}N_3 - 2\,C_6H_7N = C_{27}H_{25}N_7$$

darstellte, indem er die Ammoniakentwickelung einer secundären Zersetzung zuschrieb. Später (1869) fand er, dass sich eine Base von derselben Zusammensetzung, aber etwas niedrigerem Schmelzpunkte bei der Entschwefelung des Diphenylharnstoffes in Gegenwart von Ammoniak erzeugte; und vor einigen Monaten haben Weith und Schroeder (Ber. der Deutsch. Chem. Ges. **7.** 937) gezeigt, dass man auf dem letztgenannten Wege auch eine Base erhält, welche genau den Schmelzpunkt des aus Chlorcyan gewonnenen Melanilins zeigt. Bei Wiederholung der Versuche hat Vf. die Richtigkeit der erwähnten Angabe bestätigt.

Bei den wiederholten Schmelzpunktbestimmungen, welche zu diesem Behufe gemacht wurden, traf es sich einige Male, dass man das Melanilin über den Schmelzpunkt hinaus erhitzte, wodurch die oben erwähnte durchsichtige harzartige Masse gebildet wurde. Einige Röhrchen, mit dieser Masse gefüllt, waren mehrere Wochen liegen geblieben; als man sie nach Verlauf dieser Zeit von Neuem beobachtete, hatte sich das Harz in eine krystallinische Materie umgesetzt. Diese Erscheinung, welche Vf. früher niemals beobachtet hatte, gab Veranlassung, die Einwirkung der Wärme auf das Diphenylguanidin von Neuem zu untersuchen. Löst man den durch mehrstündiges Erhitzen des Guanidins auf 170—180° erhaltenen Harzkuchen in Alkohol auf, so können Tage verstreichen, ehe sich der beim Verdampfen des Alkoholes bleibende Rückstand oder die mit Wasser gefällte Substanz verändert erweist. Endlich aber ist ein Zeitpunkt gekommen, dessen Eintritt durch Wärme beschleunigt werden kann, bei welchem das ausgeschiedene Harz nach kurzer Frist krystallinisch erstarrt. Durch öfteres Lösen des Harzes in Alkohol und Fällen mit Wasser, oder durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkali kann die Umwandlung wesentlich beschleunigt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren der Krystallmasse aus siedendem Alkohol erhält man meist radial vereinigte und schliesslich verfilzte Nadeln, welche in Aether schwer, in Wasser unlöslich sind. Sie schmelzen bei 217°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_{27}H_{22}N_6$, welche in der Untersuchung eines schönen Chlorhydrates, sowie eines Platinsalzes Bestätigung fand. Seiner Zusammensetzung nach lässt sich dieser Körper als ein vierfach phenylirtes Melamin auffassen:

$$C_{27}H_{22}N_6 = C_3H_2(C_6H_5)_4N_6,$$

welches durch Abspaltung von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Ammoniak aus 3 Mol. Diphenylguanidin entstehen würde:

$$3\,C_{13}H_{13}N_3 = 2\,C_6H_7N + H_3N + C_{27}H_{22}N_6.$$

Chlorhydrat. Man erhält es beim Kochen der Base mit conc. Salzsäure; die Krystalle derselben verändern sich, ohne sich zu lösen. Setzt man nunmehr Alkohol zu der siedenden Flüssigkeit, bis die Krystalle gelöst sind, so scheiden sich beim Erkalten schöne weisse, längliche, rhombische Prismen aus, welche häufig die Figur einer durchschnittenen Linse zeigen. Das Salz, welches im Wasser nur wenig löslich ist, enthält $C_{27}H_{22}N_6.HCl$. Durch Vermischen der kochenden Lösung dieses Salzes mit Platinchlorid fällt das Platinsalz zunächst als hellgelber amorpher Niederschlag, welcher sich aber schnell in ein Haufwerk rhombischer Nadeln verwandelt. Die Platinbestimmung dieser schönen Verbindung, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, führt zu der Formel $2[C_{27}H_{22}N_6.HCl],PtCl_4$.

Noch ist zu bemerken, dass das Tetraphenylmelamin ein sehr schwer lösliches Nitrat bildet, welches sich aus heisser wässeriger Lösung von feinen Nadeln absetzt. In seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften steht das Tetraphenylmelamin dem Triphenylmelamin sehr nahe, welches Vf. früher (1870) beschrieben hat. In einer Beziehung unterscheiden sich indessen beide Körper. Die triphenylirte Base zersetzt sich beim einfachen Aufsieden mit Salzsäure in Ammoniak und cyanursaures Phenyl:

$$C_3H_3(C_6H_5)_2N_6 + 3\,H_2O = C_3(C_6H_5)N_3O_3 + 3\,H_3N.$$

Vf. erwartete, dass die neue Substanz analog dieselben Producte u. ausserdem noch Anilin liefern würde.

$$C_3H_2(C_6H_5)_4N_6 + 3\,H_2O = C_3(C_6H_6)_3N_3O_3 + 2\,H_3N + C_6H_7N.$$

Allein siedende Salzsäure lässt das Tetraphenylmelamin vollkommen unverändert; selbst nach mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol in zugeschmolzenem Rohre auf 100° hatte sich kein cyanursaures Phenyl gebildet. Es war indessen eine Veränderung eingetreten, welche noch näher erforscht zu werden verdient.

Vf. hat bei dieser Gelegenheit auch das *Ditolylguanidin* durch Entschwefelung des Ditolylsulphoharnstoffes (Schmelzp. 176°) in Gegenwart von Ammoniak dargestellt. Diese Substanz, eine schöne, in feinen Nadeln krystallisirende, bei 168° schmelzende Base ist offenbar identisch mit dem von W. Wilson durch Einwirkung des Chlorcyans auf (starres) Toluidin erhaltenen Körper. Das Ditolylguanidin verhält sich unter dem Einflusse der Wärme genau wie das Diphenylguanidin. Es entwickelt sich Toluidin und Ammoniak, und es bleibt ein Harz, welches allmälig, aber sehr langsam krystallinische Structur annimmt. Der Körper ist nicht analysirt worden, wird sich aber wohl als tetratoluylirtes Melamin

$$C_{31}H_{30}N_6 = C_3H_2(C_7H_7)_4N_6$$

ausweisen. Die Base bildet ein in Wasser fast unlösliches, auch in Alkohol schwer lösliches Chlorhydrat, welches in feinen concentrisch vereinigten Nadeln krystallisirt. (Berl. Monatsber. 1877. 403.)

C. Kosmann, Ueber *Glycerin*, *Cellulose und Gummi*. *Umwandlung von Glycerin in Glykose.* Die chemische Action, welche bei der Oxydation des Eisens in Berührung mit Luft und Wasser Statt findet, kann sich auf verschiedene organische Substanzen übertragen und zu deren Zersetzung Veranlassung geben. Vf. brachte Schweinefett in Wasser, stellte vier Eisenblechstücke hinein und erwärmte das Ganze auf 60—70°. Nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich Eisenoxyd abgesetzt; nach 11 Tagen schwammen die Fettsäuren mit Eisenoxyd gemischt und dadurch braun gefärbt auf dem Wasser und eine grosse Menge Flocken von Eisenoxydhydrat hatte sich am Boden des Gefässes niedergeschlagen. Nach 15 Tagen wurde die Fettsubstanz gesammelt und mit 90proc. siedendem Alkohol behandelt, welcher davon den grössten Theil löste, während ein kleiner Theil A ungelöst zurückblieb. Die alkoholische Lösung hinterliess bei langsamem Verdunsten Krystalle von Stearinsäure gemischt mit Eisenoxyd; der unlösliche Theil A wurde mit Salzsäure behandelt, welche das Eisenoxyd löste und Stearinsäure hinterliess. Letztere in siedendem Alkohol gelöst konnte beim Abdampfen krystallisirt erhalten werden. Bei diesen Spaltungen schied sich die Oleinsäure immer in flüssigem Zustande ab. Das Wasser, welches von der Fettsubstanz abfiltrirt war, wurde eingedunstet und hinterliess einen hygroskopischen Rückstand, welcher durch sein energisches Reductionsvermögen auf Kupferlösung als Glykose erkannt wurde. die meist etwas Glycerin gemischt war. Hiernach veranlasst der chemische Vorgang der Oxydation des Eisens die Spaltung des Fettes in fette Säuren und Glycerin, welches durch Oxydation in Berührung mit Eisenoxyd in Glykose übergeht: $2\,C_3H_5O_3 + O_3 = C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O$. — Bei einem anderen Versuche wurden vier Stücke Eisenblech in Wasser gestellt, welches eine Auflösung von reinem Glycerin enthielt, und das Ganze eine Zeit lang im Sonnenlichte und bei Zutritt der Luft ruhig stehen gelassen. Schon nach einigen Stunden hatte sich ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat gebildet und nach drei Tagen war ein Theil des Glycerins in Glykose umgewandelt; nach 12 Tagen wurde filtrirt und die Flüssigkeit eingedampft. Sie hinterliess einen syrupförmigen Rückstand, welcher die Fehling'sche Flüssigkeit stark reducirte: Er bestand aus einem Gemenge von Glycerin und $^1/_{10}$ Glykose. — Ferner wurde Glycerin mit einer kleinen Menge Permanganat und Wasser dem Sonnen-

lichte ausgesetzt. Nach 5 Minuten schied sich schwarzes Manganoxyd ab und die Flüssigkeit entfärbte sich; sie enthielt jetzt viel Glykose. Um eine vollständige Umwandlung zu erzielen, wurde das Ganze mit einer neuen Portion Permanganat zum Sieden erhitzt; es erfolgte von Neuem Entfärbung, aber die Glykose verschwand ebenso wie das Glycerin und an ihrer Stelle fand sich ameisensaures Kali und Aldehyd. Hieraus folgt, dass man, um jene Umwandlung zu erzielen, bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten muss. — Glycerin wurde mit einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure behandelt und hierdurch das gleiche Resultat erhalten: es hatte sich unter Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd Glykose gebildet; nach der Neutralisation der Flüssigkeit durch kohlensaures Kali (wodurch das Chromoxyd abgeschieden wurde), Eindampfen und Behandlung des Rückstandes mit Alkohol erhielt man eine alkoholische Lösung von Glykose.

Cellulose in Form reiner Baumwolle wurde mit Kaliumpermanganat und Wasser behandelt. Nach 12 Stunden war vollständige Entfärbung eingetreten; nach 6 Tagen wurde die Baumwolle ausgepresst und die filtrirte Flüssigkeit eingedampft, wobei ein geringer Rückstand hinterblieb, der mit Alkohol behandelt wurde und an diesen eine lösliche Substanz abtrat, welche die Fehling'sche Flüssigkeit reducirte; der in Alkohol unlösliche Theil wurde wieder in Wasser gelöst und reducirte immer noch Kupferlösung. Es war Dextrin, gemischt mit Glykose, welche beide durch Hydratation und Oxydation aus der Cellulose entstanden waren: $2\,C_6H_{10}O_5 + 2\,H_2O + 6\,O = 6\,CH_2O_2 + C_6H_{12}O_6$. In der That wurde auch die Gegenwart von Ameisensäure nachgewiesen. — Weiter brachte Vf. reine Baumwolle in Berührung mit einer Lösung von Kaliumdichromat und Essigsäure und setzte das Gemisch mehrere Tage lang der Sonne aus. Es konnte dann Dextrin und Glykose nachgewiesen werden. Man kochte hierauf das Gemenge $^3/_4$ Stunden lang, wodurch beide Substanzen unter Entstehung von Ameisensäure weiter oxydirt wurden. Derselbe Versuch wurde auch ohne Zusatz von Essigsäure wiederholt, indem man das Gemenge im Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess und häufig schüttelte. Auch hier entstanden die genannten beiden Verbindungen. Als Baumwolle mit 5 Stücken Eisenblech und Wasser in Berührung gelassen wurde, entstand nach 2 Tagen ein reichlicher Niederschlag von Eisenoxyd, nach 31tägiger Einwirkung wurde filtrirt und die Flüssigkeit eingedampft, welche einen Rückstand hinterliess, der beim Behandeln mit Alkohol an letzteren Glykose abgab, während der unlösliche Theil, in Wasser wieder gelöst, gleichfalls die Kupferflüssigkeit noch reducirte. Es war daher ebenfalls Glykose gemischt mit Glycerin, welche beide sich auf Kosten der Cellulose unter der oxydirenden Wirkung der Luft und des Wassers gebildet hatten. Bei einer Wiederholung des Versuches wurde ebenfalls Glykose erhalten, welche in Alkohol löslich war. Der unlösliche Theil reducirte die Fehling'sche Flüssigkeit nicht mehr. Es hatte sich hier eine gummiartige Substanz gebildet, welche durch Jod nicht gebläut wurde und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht in Glykose überging. Bei einem anderen Versuche wurde gut ausgewaschene Baumwolle mit Wasser und 0,50 Grm. des löslichen Fermentes aus dem Fingerhute versetzt. Nach 21 Tagen hinterliess die ausgepresste und abgedampfte Flüssigkeit einen Rückstand, welcher mit Alkohol behandelt an diesen Glykose abgab und ausserdem einen unlöslichen Körper hinterliess, der in wässeriger Lösung die Fehling'sche Flüssigkeit nur schwach bräunte, woraus folgt, dass die Cellulose durch das Ferment in Glykose und etwas Dextrin umgesetzt worden war. — Dasselbe Resultat erhielt man mit Stärkemehl. Endlich wurde Baumwolle noch in Berührung mit unterchlorigsaurem Kalk und Wasser gebracht. Nach 3 Tagen war sie gelöst und die filtrirte und abgedampfte Flüssigkeit gab ebenfalls an Alkohol Glykose ab. Ausserdem hinterblieb ein unlöslicher Rückstand, in welchem die Gegenwart von Dextrin und ameisensaurem Kalk nachgewiesen werden konnte.

Senegalgummi wurde in Wasser gelöst und die Lösung durch Alkohol gefällt. Hierdurch wurde die kleine Menge Glykose, welche in dem natürlichen Gummi enthalten ist, beseitigt. Das auf diese Weise gereinigte Gummi wurde dann wieder in Wasser gelöst und mit dem Fingerhutferment bei 20—30° in Berührung gelassen. Nach einem Tage hatte sich bereits ein Theil und nach 12 Tagen fast die ganze Menge des Gummi in Glykose umgewandelt. Man brachte ferner gereinigtes Gummi mit Wasser und Eisenblech in Berührung und liess dasselbe bei 25—30° an der Luft stehen. Es bildete sich ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Nach einem Tage schon hatte sich ein Theil des Gummis in Glykose umgewandelt, welche das Eisenoxyd wieder zu einer braunen durchscheinenden Flüssigkeit löste. Nach 5 Tagen wurde die Flüssigkeit eingedampft; sie blieb bis zuletzt klar und hinterliess einen braunen Rückstand, aus welchem Alkohol ungefähr 70 p. c. Glykose auszog. Der im Alkohol unlösliche Theil enthielt noch viel Dextrin (Bull. Soc. Chim. Par. N. S.] **28.** 246.)

Osc. Landgrebe, Ueber *Cyanguanidine*. Durch Einwirkung von Cyan auf Ditolylguanidin wurde *Dicyanditolylguanidin*, $C_{17}H_{17}N_5 = C_{15}H_{17}N_3,Cy_2$, erhalten, welches sich gegen Säuren analog dem Dicyandiphenylguanidin von Hofmann verhält. Mit verdünnter Salzsäure übergossen geht es rasch in *Ditolyloxalylguanidin*, $C_{17}H_{15}N_3O_2$, über und giebt in alkoholischer Lösung mit conc. Salzsäure gekocht *Ditolylparabansäure*, $C_{17}H_{14}N_2O_3$. Das Ditolyl-

oxalylguanidin giebt mit Anilin behandelt unter Ammoniakentwickelung ein Product, welches nach Zusatz von Salzsäure das salzsaure Salz einer neuen Base von der Formel $C_{28}H_{19}N_3O_3,HCl$ liefert, welche durch Austausch eines Wasserstoffatomes gegen Phenol entstanden ist. Diese Reaction veranlasste den Vf. die Einwirkung des Anilins (oder besser des salzsauren Anilins) auch auf das Dicyandiphenylguanidin zu prüfen. Hierbei bildete sich das salzsaure Salz einer neuen Base, $C_{21}H_{17}N_5,HCl$, offenbar ein chlorwasserstoffsaures Dicyantriphenylguanidin, aus dem auch die freie Base $C_{21}H_{17}N_5$ abgeschieden werden konnte. Letztere geht durch langes Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit überschüssiger conc. Salzsäure in *Diphenylparabansäure* über. Das Dicyantriphenylguanidin ist isomer mit einer Verbindung, welche Hofmann durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von α-Triphenylguanidin erhalten hatte. Dagegen ist es offenbar identisch mit einem von Hofmann ebenfalls erhaltenen Triphenylcyanguanidin, welches bei der Einwirkung von Cyan auf Anilin neben Cyananilin als Nebenproduct entsteht. Zur Unterscheidung der beiden isomeren Basen schlägt Vf. vor, den durch Einwirkung von Cyan auf α-Triphenylguanidin erhaltenen Körper *α-Dicyantriphenylguanidin*, die durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dicyantriphenylguanidin erhaltene Base dagegen *β-Dicyantriphenylguanidin* zu nennen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1587.)

P. G. W. Typke, Ueber einige *Diazobenzol-Verbindungen*. Dioxyazobenzol (Azobenzol-Dioxybenzol), Methyldioxybenzol (Azobenzoldioxymethylbenzol), Einwirkung von Diazobenzol auf α-Naphtol. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1576.)

S. Gabriel und **A. Michael,** Ueber die *Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride*. 2. Mitth. (vgl. S. 295). I. *Einw. des Natriumacetates auf Phtalsäureanhydrid u. Essigsäureanhydrid. Darstellung von Phtalylessigsäure*. 1. *Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Alkalien*. Hierbei entsteht *Benzoylessig-(o)-Carbonsäure*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO-CH_2.COOH\\COOH\end{smallmatrix}$ + 1 aq., u. durch Kochen derselben mit Wasser sowie auch durch Schmelzen hinterbleibt unter Entwickelung von Kohlensäure als Spaltungsproduct die einbasische *Acetophenon-(o)-Carbonsäure*, $C_6H_4\begin{smallmatrix}COCH_3\\COOH\end{smallmatrix}$. 2. *Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Halogene*. Es wurde durch Einwirkung von Brom und Eisessig auf die Säure *Tribromacetophenon-(o)-Carbonsäure*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}COCBr_3\\COOH\end{smallmatrix}$, erhalten. Beim Durchleiten von Chlor durch Eisessig, in welchem Phtalessigsäure suspendirt war, entstand die entsprechende *Trichloracetophenon-(o)-Carbonsäure*. 3. *Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Ammoniak*. Hierbei entstand das *Phtalylacetamid*, $C_6H_4(CO)_2CH.CONH_2$. 4. *Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Schwefelsäure*. Hierbei entstand eine Verbindung von der Formel C_9H_4O, welche aus 1 Mol. Phtalessigsäure unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser gebildet erscheint. 5. *Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Natriumamalgam*. Dabei wurden zwei isomere Verbindungen erhalten, welche sich von der Phtalylessigsäure durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheiden. Beides sind Säuren. Die eine ist zweibasisch, die andere einbasisch.

II. *Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure*. Hierbei wurde *Aethinorthophenylendiketon* oder *Aethindiphtalyl*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>CH-CH<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$, erhalten. 1. *Verhalten des Aethindiphtalyls gegen Kalilauge*. Es bildet sich *c-Phenylenäthylenketoncarbonsäure*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO-CH_2-CH_2-CO\\COOH\qquad\qquad HOOC\end{smallmatrix}>C_6H_4$. 2. *Verhalten gegen Brom*. Durch Einwirkung von Brom im Ueberschusse entstand $C_{18}H_{10}Br_2O_5$. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1551.)

A. W. Hofmann, Versuche über die *Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodmethyl auf Anilin*. (Berl. Monatsber. 1877. 374; C.-Bl. 1877. 355.)

A. L. Thomsen, Ueber *Mono- und Dimethyltoluidin*. Beide entstehen durch Einwirkung von Chlormethyl auf Toluidin. Von ersterem wurden folgende Derivate dargestellt: Acetomonomethyltoluidin, Nitrosomethyltoluidin und Dinitromethyltoluidin. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1582.)

A. W. Hofmann, Ueber die *Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Isonitrile*. (Berl. Monatsber. 1877. 389; C.-Bl. 1877. 502.)

A. W. Hofmann, Ueber das *Polysulphhydrat des Strychnins*. (Berl. Monatsber. 1877. 394; C.-Bl. 1877. 502.)

W. A. Tilden, Ueber die *Oxydationsproducte der Aloine*. (J. Chem. Soc. **32**. II. 264. C.-Bl. 1877. 566.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. W. Moll, Ueber den *Ursprung des Kohlenstoffs der Pflanzen*. Zur Entscheidung der Frage, ob die Pflanze ihren Kohlenstoff sich noch auf einem anderen Wege als durch Kohlen-

säureaufnahme in den Blättern verschaffen könne, hat Vf. eine Reihe von Versuchen angestellt, welche zu folgenden Resultaten führten. In fortwährend kohlensäurefrei gehaltenem Raume bildet ein Blatt oder Blattstück nie Stärke in sichtbarer Menge, wenn auch organisch mit ihm verbundene, ja selbst unmittelbar angrenzende ober- oder unterirdische Pflanzentheile sich in einer Umgebung befinden, die vielmals reicher an Kohlensäure ist als die gewöhnliche Luft. Es kann also die Kohlensäure, die einem beliebigen Pflanzentheile im Ueberschusse zur Verfügung steht, in einem mit diesem Theile verbundenen Blatte oder Blattstücke, das sich in kohlensäurefreiem Raume aufhält, nie zur sichtbaren Stärkebildung Veranlassung geben. Die Stärkebildung eines Blattes oder Blattstückes in der freien Luft wird nicht sichtbar beschleunigt, wenn sich ein mit diesem Blatte oder Blattstücke organisch verbundener Theil derselben Pflanze in einer Umgebung befindet, deren Kohlensäuregehalt den der Luft sehr übersteigt. Die im Boden der Wurzel zur Verfügung stehende Kohlensäure kann in den Blättern derselben Pflanze weder in kohlensäurefreiem Raume eine sichtbare Stärkebildung veranlassen, noch die in der freien Luft Statt findende Stärkebildung beschleunigen. (Landw. Jahrb. 1877. 327; Pol. J. **226**. 109.)

E. Frankland, Das *Entweichen von Ansteckungsstoffen aus den Cloaken.* Vf. hat Versuche darüber angestellt, auf welche Weise Theilchen v. Cloakenflüssigkeit in die Atmosphäre entweichen. Die mässige Bewegung einer Flüssigkeit erzeugt hiernach keine Bildung von Theilchen, die durch die Luft fortgeführt werden, wohl aber geschieht dies durch Entwickelung von Gasen innerhalb der Flüssigkeit. Schlecht eingerichtete Canäle, in denen die Abfallstoffe in Fäulniss übergeben und somit Gasentwickelung veranlassen, können demnach durch die Verbreitung von Ansteckungsstoffen für die Anwohner sehr gefährlich werden. Es ist daher für die Gesundheit von grösster Wichtigkeit, dass alle Abfallstoffe aus der Nähe menschlicher Wohnungen entfernt werden, bevor sie in Fäulniss übergehen, was, für grössere Orte wenigstens, nur durch das Schwemmsystem mit reichlicher Wasserspülung und guten Canälen möglich ist. (Pol. J. **226**. 109.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. L. Smith, Ueber *verschiedene Niobsäure-Mineralien:* Columbit, Samarskit, Euxenit, Fergusonit, Hatchettolit und Rogersit. Gelegentlich dieser Mittheilungen, über welche schon S. 408 und 424 berichtet ist, schlägt Vf. vor, dem Niobium den Namen Columbium zu geben, welcher von den amerikanischen Mineralogen und Chemikern allgemein für dieses Element angewendet werde. (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 253.)

J. H. Buchanan, Ueber die *im Seewasser gelösten Gase.* Vf., der die Naturforscherexpedition auf dem Regierungsschiffe „Challenger" als Chemiker mitgemacht, beschreibt zuerst den zum Sammeln des Wassers dienenden Apparat, sowie die zum Auskochen und Auffangen des Sauerstoffes und Stickstoffes und zur Bestimmung der Kohlensäure dienende Vorrichtung im Schiffslaboratorium. Das allgemeine Ergebniss der Untersuchungen war, dass die absolute Menge des im Seewasser gelösten Sauerstoffes und Stickstoffes zwar geringer ist als die, welche im Flusswasser vorgefunden wird, dass aber das Verhältniss der beiden zu einander nahezu dasselbe ist; dass die absolute Menge dieser Gase, sowie diejenige der Kohlensäure, von der Temperatur abhängig ist; dass Wasser aus grösseren Tiefen nicht mehr Gas enthält, als es bei gleicher Temperatur in niederer Tiefe haben würde; dass, kurz gefasst, Wasser in grossen Tiefen all die physikalischen Eigenschaften besitzt, die es an der Oberfläche hat. Nichtsdestoweniger ist der Glaube, dass Tiefwasser oft so mit Gas beladen ist, dass es, an die Oberfläche gebracht, aufbraust, nicht ganz ohne Grund; Tiefwasser ist manchmal nahezu eiskalt und verliert somit sein Gas rasch, wenn es in eine Temperatur von 25—32° C. gebracht wird; die Wände des Glasgefässes, in welchem es einige Zeit offen gestanden, bedecken sich mit Luftbläschen. Oberflächenwasser enthält 33 bis 35 p. c. Sauerstoff; Wasser aus der Region der Passatwinde hatte die erstere Zahl, während der letztere Procentgehalt sich in Wasser vom Südpolarkreise fand. Grundwasser ist am reichsten an Sauerstoff gleichfalls in der Nähe des Polarkreises; der Gehalt fällt mit dem Vorschreiten gegen Norden. Auf Schlamm von Diatomaceen ruhendes Wasser enthält den meisten Sauerstoff, über rothem Lehm befindliches den wenigsten. Bis zu einer Tiefe von 1800 Fuss nimmt der Sauerstoffgehalt ab, von da ab nimmt er zu. Das Verschwinden des Sauerstoffes muss wohl dem Vorhandensein thierischen Lebens zugeschrieben werden, und daraus folgt, dass solches in genannter Tiefe besonders reich sein muss, eine Folgerung, die in dieser Expedition experimentelle Bestätigung fand. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1605.)

7. Analytische Chemie.

F. Hess und **J. Schwab,** Ueber die *Einwirkung alkoholischer Aetzkalilösung auf die ätherartigen Nitrokörper.* Vor einiger Zeit hat Beckerhinn (1876. 228) eine Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Nitroglycerin beschrieben, welche so wie mehrere an-

dere in den letzten Jahren vorgeschlagene Methoden von der Zersetzung mit alkoholischer Aetzkalilauge ausgeht. Beckerhinn bewirkt die Zersetzung mit einer genau titrirten $^1/_{10}$ normalen alkoholischen Aetzkalilösung, welche in bedeutendem Ueberschusse angewendet wird, und titrirt nach der Reaction das noch freie Alkali mit $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure zurück. Der Rest soll die Menge des in Kalisalpeter verwandelten $^1/_{10}$ Normal-Alkali geben, von dem jeder Cubikctm. 0,0014 Grm. Stickstoff entspricht. Das nächste Bedenken, welches sich gegen die Anwendung dieser nach dem ersten Anscheine sehr eleganten Methode aufdrängt, besteht nun in der grossen Veränderlichkeit, welcher alkoholische Aetzkalilösungen an der Luft unterliegen, wobei eine Bildung von Aldehydharz, Ameisensäure und Essigsäure beziehungsweise von deren Kalisalzen auf Kosten des Sauerstoffes der Luft allmälig von Statten geht (Berthollet, Crell's Ann. 1876. **2.** 214; Chevreul, Recherch. sur les corps gras 322; A. Connell, Poggend. **31.** 173.) Dass bei der durch die Denitrirung gesteigerten Temperatur, sofern man nicht unter Luftausschluss arbeitet, diese Oxydationsvorgänge noch rascher erfolgen müssen, war schon nach analogen Beobachtungen Arthur Connell's über den Einfluss der Wärme und des gesteigerten Luftzutrittes auf die Veränderung alkoholischer Aetzkalilösung (New Edinb. Phil. Journ. **14.** 231. — Schweigger's Journ. f. Chem. u. Physik **68.** 15) vorauszusehen, u. es durfte aus mehreren Gründen interessiren, zu erfahren, ob durch die von Beckerhinn empfohlene Anwendung sehr verdünnter Alkalilösung die Oxydation in solchen Grenzen bleibt, dass die Resultate der Analyse durch sie nicht wesentlich beeinflusst werden können.

Zu diesem Zwecke haben die Vff. ein Nitroglycerin aus dem im Sommer 1876 für die Sprengmunition der k. k. Genietruppe eingelieferten, frisch erzeugten Kieselguhrdynamit von Nobel, der Fabrik in Zamky bei Prag entstammend, sowohl nach der Methode von Dumas, als nach der von Beckerhinn auf seinen Stickstoffgehalt geprüft. Das Nitroglycerin wurde durch Aether aus dem Dynamite ausgelaugt und nach Verflüchtigung des Aethers unter der Luftpumpenglocke über Chlorcalcium getrocknet. Die Stickstoffbestimmung nach Dumas wurde im Allgemeinen mit den Modificationen vorgenommen, welche von Hess schon vor drei Jahren erprobt und empfohlen worden sind (1874. 727). Die Gesammtlänge der Beschickung des Verbrennungsrohres betrug zudem, um das Nitroglycerin möglichst gut vertheilen zu können, jedesmal 95 Ctm.; die Kupfervorlage bestand, um eine möglichst grosse Oberfläche zu bieten, aus spiralförmig gewundenen, wiederholt geglühten und im Wasserstoffstrome reducirten Kupferdrahtnetzen nach Fresenius. Die Resultate zweier Bestimmungen waren 15,72 und 15,65 p. c. Stickstoff. Bei Anwendung der Methode von Beckerhinn, welche vorerst bis in die kleinsten Details so ausgeführt wurde, wie sie der Autor (a. a. O.) beschreibt, hat sich zunächst gezeigt, dass in kurzer Zeit, nachdem man das Nitroglycerin in die alkoholische Alkalilösung gebracht hat, die Flüssigkeit sich gelb färbt, trübt und neben einem Salze ein Gerinnsel von gelbbraunen Flocken ausscheidet, welche sich theils an die Glaswände des Gefässes heften, theils aber sich zu Boden setzen. Nach der Operation ist die Flüssigkeit so intensiv gefärbt, dass eine Verdünnung mit dem halben Volum Wasser, wie sie der Autor vorschreibt, gar nicht zureicht, die Flüssigkeitsfarbe genügend abzuschwächen, um die indicirende Reaction der Lackmustinctur beim Uebergange aus Blau in Roth mit Schärfe wahrnehmen zu können. Zu diesem Behufe muss vielmehr das drei- bis vierfache Volum Wasser zugesetzt werden, wobei sich auch alle in der Flüssigkeit ausgeschiedenen Substanzen vollständig lösen. Die Resultate zweier Stickstoffbestimmungen nach dieser Metode waren nun 25,3 und 26,0 p. c., woraus erhellt, dass dieselbe ganz falsche Resultate liefert. Die Ursache hiervon erblicken die Vff. in der Zusammenwirkung der folgenden Momente: 1. Wird bei der Denitrirung des Nitroglycerins durch alkoholische Alkalilösung nicht blos salpetersaures, sondern — und zwar in grossen Mengen — salpetrigsaures Kali gebildet. Der Nachweis der salpetrigen Säure mit Jodkaliumstärkekleister in der mit Wasser stark verdünnten Flüssigkeit zeigte dies in allen Fällen in der auffallendsten Weise.

2. Wird bei der Denitrirung des Nitroglycerins aus dem Alkohol der Alkalilösung zum Theil Essigsäure zum Theil Ameisensäure gebildet, während ein brauner Körper sich ausscheidet, welcher mit dem Aldehydharze manche Aehnlichkeit hat, obgleich er mit diesem nicht ganz identisch zu sein scheint. Schon in der Originalflüssigkeit nach der Denitrirung, noch leichter aber in dem Destillate, welches man erhält, wenn die von Alkohol befreite Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschusse von Schwefelsäure gekocht wird, ergiebt sowohl die Essigäther-Reaction, als auch die Reaction mit Eisenchlorid die Gegenwart der Essigsäure; durch die Ameisenätherbildung und durch die Reduction von Silberlösung hat sich ebenso deutlich die Gegenwart von nicht unbedeutenden Mengen von Ameisensäure nachweisen lassen. Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Die Oxydation des Alkohols, möglicherweise auch des Glycerins erfolgt während der Denitrirung und zwar auf Kosten eines Theiles des Sauerstoffes der Gruppe NO_2, welche in dem Augenblicke, wo sie, von dem Glycerilkerne sich loslösend, zu dem Alkalikerne übergeht, also im status nascens eine hohe oxydirende Kraft besitzt.

Die Vff. haben weiter gefunden, dass auch bei der Denitrirung der anderen Nitrokörper, welchen man die Structur salpetersaurer Aether zuschreibt, sofern diese Denitrirung mit alkoholischer Alkalilösung erfolgt, eine Oxydation — zum Mindesten eine solche des Alkohols — nebenher läuft. Bei der Denitrirung der Schiessbaumwolle, der Nitrostärke, des Nitromannites und des Nitrozuckers haben sie wie bei jener des Nitroglycerins die Bildung von salpetrigsaurem Kali, von Essigsäure, Ameisensäure und von einem dem Aldehydharze ähnlichen Körper beobachtet.

4. Wird nach der Denitrirung nur die Menge des Stickoxydes, beziehungsweise des Ammoniaks bestimmt, welche aus dem gebildeten Kaliumnitrat sich ergiebt, wie es von Hess (a. a. O.) vor drei Jahren angegeben wurde, so haben diese Nebenreactionen auf das Resultat der Stickstoffbestimmung keinen schädigenden Einfluss. Soll aber nach der Vorschrift Beckerhinn's das nicht neutralisirte Alkali titrimetrisch bestimmt werden, so wird der Rest, der nach allem Erwähnten aus essigsaurem und ameisensaurem Kali neben Kaliumnitrat besteht, einfach als salpetersaures Kali angesehen und der Stickstoffgehalt in Consequenz davon viel zu hoch gefunden. — Das nähere Studium der mit der Denitrirung ätherartiger Nitrokörper verbundenen Vorgänge und der auf diese Art gebildeten Producte behalten sich die Vff. vor. (Wien. Sitzungsber. **75.** 2. Abth. 702)

8. Technische Chemie.

F. Strohmer, Ueber die *Aufarbeitung der Uranrückstände von Phosphorsäure-Bestimmungen.* Nachdem Vf. die bis jetzt zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden von Knop, E. Reichardt, W. Jani und A. Gawalovski beschrieben, empfiehlt er folgendes Verfahren. Die getrockneten u. gepulverten Rückstände werden mit der vierfachen Menge von kohlens. Natron-Kali, dem man vorher etwas Holzkohlenpulver beigemengt hat, innig gemischt und in einem Porcellan- oder einem hessischen Tiegel, je nachdem es die Menge der zu verarbeitenden Rückstände erfordert, durch längere Zeit, etwa eine halbe Stunde von der gänzlichen Verflüssigung der Masse an gerechnet, geschmolzen. Am vortheilhaftesten ist es, wenn man sich zu dieser Operation eines eisernen Tiegels bedienen kann, da sich in demselben keine kieselsauren Alkalien, welche das Auslaugen der Schmelze erschweren, bilden können. Die Dauer des Schmelzens hängt jedoch ebenfalls von der Menge der Rückstände ab; bald wird man mehr, bald weniger Zeit dazu brauchen. Nach dem Erkalten, wo die ganze Masse eine gleichmässige braune Farbe angenommen haben muss, wird mit heissem Wasser, in welchem die Schmelze sich sehr leicht vertheilt, ausgelaugt und dann filtrirt. Der Filterrückstand wird gut mit Wasser gewaschen. Am besten ist es, diese Operation so lange fortzusetzen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Natron zeigt. Den ausgelaugten Rückstand löst man noch auf dem Filter in salpetersäurehaltiger Salzsäure, und die durch das Filter klar ablaufende Lösung versetzt man nun mit Ammoniak im Ueberschusse, wodurch alles Uran als Uranoxyd-Ammoniak und das Eisen als Eisenoxydhydrat gefällt wird. Den Niederschlag wäscht man durch Decantiren, filtrirt und löst denselben nach vollständigem Waschen in einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammon. Die Lösung geht sehr schnell und gut von Statten. Von dem ungelöst gebliebenen Eisen u. dergl. wird nun abfiltrirt, das Filtrat eingeengt und durch Zusatz von Salzsäure und Erwärmen sämmmtliche Kohlensäure verjagt. Aus der klaren sauren Lösung fällt nun das Uranoxyd wiederum mit Ammoniak als Uranoxyd-Ammoniak, welches man filtrirt, gut mit Wasser auswäscht und dann in Essigsäure löst. Die Lösung kann dann unmittelbar zur Titerstellung benutzt werden. Man kann auch die Lösung des Urans in kohlensaurem Ammon nach dem Filtriren von den Verunreinigungen zur Trockne eindampfen und den Rückstand glühen, wodurch man grünes Uranoxyduloxyd (Ur_3O_4) erhält. Diese Verbindung ist in Salzsäure sehr schwer löslich und kann daher mit verdünnter Salzsäure gewaschen und nach Verdrängung der letzteren durch Wasser in Salz- und Salpetersäure gelöst werden. Wird aus dieser Lösung das Uran mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen und dann in Essigsäure gelöst, so kann man auf diese Weise fast chemisch reines essigsaures Uranoxyd erhalten. (Pol. Journ. **225.** 561.)

P. Ward, Ueber die *Darstellung von Ferromangan im Hohofen.* (Pol. J. **226.** 53.)

H. Kirk, Ueber *homogenes Eisen* und den Grad der Homogenität des Eisens, welcher durch die verschiedenen Puddelsysteme erreichbar ist. (Pol. J. **226.** 55.)

Rob. Muencke, Beschreibung von Orsat's *Apparat zur Gasanalyse* nebst Abbildung. (Pol. J. **225.** 557.)

G. Lunge, Ueber die *denitrirende Function des Gloverthurmes.* Schluss. (Pol. Journ. **225.** 570.)

J. Dunnachie, Ueber *feuerfeste Ziegel.* (Pol. J. **225.** 583.)

Ferd. Fischer, Ueber die *Reinigung des Kesselspeisewassers* nach E. de Haen's und E. Bohlig's Verfahren. (Pol. J. **226.** 94.)

E. C. C. Stanford, Ueber *Jodfabrication.* (Pol. J. **226.** 85.)

Fr. Erismann, Ueber die bei den Münchener Preisen *aus der verschiedenen Beleuchtungsart erwachsenden Kosten.* Man sieht aus der beigegebenen Tabelle, dass das Petroleum bei den angeführten Preisen das billigste Beleuchtungsmaterial ist. Doch darf nicht vergessen werden, dass die für den Ankauf u. die tägliche Besorgung der Lampen, namentin grösseren Localen, wie Schulzimmern, Fabriksälen etc. nothwendigen Auslagen die Anwendung des Petroleums etwas vertheuern. Diese Umstände und namentlich die Rücksicht auf viel geringere Feuergefährlichkeit u. auf die Bequemlichkeit in der Anwendung bewegen den Vf., dem Leuchtgase für öffentliche Locale den Vorzug vor dem Petroleum zu geben. (Ztschr. f. Biol. 1876. 315; Pol. J. **225**. 587.)

Nummer des Versuches	Beleuchtungsmaterial		Versuchsdauer	Materialverbrauch	Lichtstärke Normalkerzen	Materialverbrauch in 1 Stunde bei Lichtstärke von 6 Kerzen	Materialverbrauch in 24 Stunden bei Lichtstärke von 6 Kerzen	Kosten der Beleuchtung in 24 Stdn. bei Lichtstärke von 6 Kerzen
			Stunden					
1	Petroleum	Spaltbrenner I	1	36,0 Grm.	10	21 Grm.	504 Grm.	22,0 Pf.
2	„	Spaltbrenner II	2	69,5	10			
3	„	Spaltbrenner II	1	41,0	11,5			
4	„	Spaltbrenner II	2	77,5	11,5			
5	„	Rundbrenner	1½	56,7	7—7,5	30,3	727	31,7
6	„	Rundbrenner	1	43,0	8,5			
7	Oellampe I		2	42,0	3,75	33,6	806	70,5
8	„ II		2	45,3	4			
9	Leuchtgas		2	280 Lit.	7,5—8	105 Lit.	2520 Lit.	62,3
10	Stearinkerze I		2	20.5 Gr.	6	60,5 Grm.	1451 Gr.	9,0 (?)
11	„ II		2	20,9				

(1 Lit. gereinigtes Petroleum kostet in München 34,3 Pf., Lampenöl 80 Pf.; das Pfund der angewendeten Normal-Stearinkerzen (5 auf 1 Pfund), von denen jede in der Stunde durchschnittlich 10 Grm. Stearin verzehrt, 91 Pf. und 1000 engl. Cubikfuss (28,3 Cubikmtr.) Leuchtgas 7 M.)

Kleine Mittheilungen.

Die Darstellung haltbarer Labflüssigkeiten, von F. Soxhlet.

I.

Dem Bedürfnisse der Molkereipraxis wird durch die bis jetzt im Handel erscheinenden Labflüssigkeiten noch lange nicht Genüge geleistet. Der Umstand, dass zur Zeit brauchbare Labflüssigkeiten fast ausschliesslich nur in Dänemark erzeugt werden, sowie die Thatsache, dass die Haltbarkeit und die Constanz der Wirkung bei allen bisher bekannten Labessenzen keine ganz vollständige ist, lässt es begreifen, dass die Verwendung künstlicher Labflüssigkeiten nicht, wie es wünschenswerth ist, sich verallgemeinert hat. Der allen Labessenzen anhaftende Fehler, nach längerer Zeit in der Wirksamkeit mehr oder minder erheblich nachzulassen, bedingt öfteren Bezug in kleineren Quantitäten, sonach Unbequemlichkeit bei der Beschaffung und Vertheuerung derselben, zwei Factoren, die einer allgemeineren Verwendung nur unzuträglich sein können. So z. B. kostet ein Liter der in der Praxis am meisten verbreiteten Labessenz, der Hansen'schen, in Wien beim alleinigen Depositär 4 Gulden 40 Kr. = 7,2 Mk, welcher enorme Preis sich für die Provinz noch um die Transportkosten erhöht. Eine allgemeinere Verwendung künstlicher Labessenzen ist nur zu gewärtigen, wenn die Erzeugung derartiger Präparate verallgemeinert wird und nicht die grosse Entfernung des Erzeugungsortes vom Verbrauchsorte den Bezug derselben unbequem und kostspielig macht. Da ein Verfahren zur Darstellung kräftig wirkender und haltbarer Labflüssigkeiten, wie z. B. der dänischen

Präparate, bis jetzt nirgends veröffentlicht wurde, so glaubt Vf. durch Mittheilung seiner diesbezüglichen Versuche und deren Resultate zur Darstellung derartiger Labflüssigkeiten, wobei er namentlich Landapotheker und Droguisten in der Nähe der Verbrauchsorte im Auge hat, und damit auch zur häufigeren Verwendung derselben in der milchwirthschaftlichen Praxis Veranlassung zu geben. Die Einfachheit der Darstellung wird es überdies für grössere Molkereien vortheilhaft erscheinen lassen, den Bedarf an Labessenz durch eigene Erzeugung zu decken und dadurch die Betriebskosten alljährlich um eine erkleckliche Summe zu mindern.

Als Material für die Darstellung des Käselabs können, wie bekannt, nur die vierten Magen jugendlicher Wiederkäuer in Betracht kommen. Es enthält zwar, wie Vf. entgegen der Angabe Anderer gefunden hat, auch der Labmagen erwachsener alter Rinder ziemlich reichliche Mengen fertig gebildeten Lab-Fermentes, jedoch steht der Benutzung solcher entgegen, dass sie relativ arm an diesem Fermente sind, und dass sie anderer Verwendungsarten wegen zu höheren Preisen verkauft werden. Ebenso unberücksichtigt sind die Magen von jungen Schafen oder Ziegen zu lassen, weil dieselben nicht zu jeder Zeit und in genügender Menge zu haben sind.

Für die Gewinnung conc. Labflüssigkeiten eignen sich nur getrocknete Kälbermagen; am zweckmässigsten solche, die aufgeblasen und an der Luft möglichst rasch getrocknet sind. Die kleinen Magen möglichst junger Thiere sind die relativ fermentreicheren.

Frische Magen sind zur Darstellung conc. Lab-Essenzen ganz unbrauchbar, weil die Schleimhaut sich mit zu grossen Wassermengen imbibirt; man erhält eine dicke Gallerte, die nur geringe Mengen filtrirender Flüssigkeit giebt. Durch das Eintrocknen verliert die Schleimhaut, wie fast alle quellungsfähigen Substanzen, zum grossen Theil die Fähigkeit, wieder Wasser einzulagern. Diese Fähigkeit nimmt noch mehr ab bei längerer Aufbewahrung der getrockneten Magen und sind aus solchen gewonnene Auszüge deshalb schleimärmer. Die Extracte sind aber auch dunkler gefärbt, weil bei der Aufbewahrung die getrockneten Magen in schwachem Grade einer Art Vermoderung unterliegen. Conc. Auszüge von Kälbermagen, die nur 14 Tage lang aufbewahrt waren, sind ganz hellgelb, solche von 6 bis 8 Monate lang gelagerten dunkelbraun gefärbt. Da auf die Brauchbarkeit der Labessenz die Farbe keinen Einfluss hat, so empfiehlt sich der angeführten Vortheile halber die Verwendung von wenigstens 3 Monate lang aufbewahrten Kälbermagen. Den faltenlosen Theil des Magens, das sich verjüngende Ende desselben, von der eingeschnürten Stelle an, die Portio pylorica, schneidet man zweckmässiger Weise weg, und benutzt ihn nicht mit zur Extraction, weil er ungemein fermentarm und schleimreich ist.

Zur Extraction des Labfermentes verwendete man bisher in der Praxis und bei Versuchen über die Natur des Labfermentes Wasser oder saure Flüssigkeiten, letztere mit und ohne Kochsalzzusatz; in der Praxis gewöhnlich saure Molken, verdünnten Essig, Citronensaft und ähnliche schwach saure Flüssigkeiten, denen man der Conservirung wegen Kochsalz oder Gewürze oder Beides zusetzte. Bei wissenschaftlichen Versuchen benutzte man 0,1 bis 0,2 procentige Salzsäure oder Glycerin. Letzteres giebt zu schwach wirkende Extracte, kann auch wegen des hohen Preises für die Praxis nicht in Betracht kommen. Thatsache ist es, dass saure Flüssigkeiten fermentreichere Auszüge geben als Wasser. Es gilt dies aber nur insofern, als saure Flüssigkeiten das in der Magenschleimhaut anwesende Labferment rascher extrahiren. Nach des Vf's. Versuchen hatten mit 0,1 bis 0,2 procent. Salzsäure dargestellte Labauszüge ohngefähr die doppelte Stärke als wässerige, wenn man die Extractionsflüssigkeiten 2 Tage lang einwirken liess. Verlängerte man jedoch die Extractionsdauer auf acht Tage, indem man die Fäulniss der Flüssigkeiten durch geringe Beigabe von Thymol, einem gegen das Labferment vollständig indifferenten Antisepticum, verhinderte, so hatten alle 3 Auszüge nach bewirkter Neutralisation gleiche Stärke.

Schneller findet die Extraction des Labfermentes durch Wasser Statt, wenn man dieselbe bei gelinder Wärme vornimmt, etwa bei 30 bis 35° C. Solcher Art bereitete Labauszüge sind ebenso fermentreich oder noch fermentreicher als mit verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur und gleich langer Einwirkung hergestellte.

Vf. kann der Anschauung O. Hammarsten's (Jahresber. f. Thierchemie 1872) nicht beipflichten, dass säurehaltige Flüssigkeiten deshalb wirksamere Auszüge geben, weil sie einen im Magen enthaltenen unbekannten Körper in Lab verwandeln. Die günstigere Wirkung verdünnter Säuren kann nur darauf beruhen, dass dieselben als Macerationsmittel wirken; er erinnert daran, dass 0,1 procentige Salzsäure oder andere Säuren in hochgradiger Verdünnung in der Mikroskopie als „Macerations- und Aufhellungsmittel des Bindegewebes" allgemeine Anwendung finden.

Mit verdünnten Säuren lassen sich nach des Vf's. zahlreichen Versuchen nie so concentrirte Flüssigkeiten gewinnen, wie sie jetzt von der Praxis verlangt und von den dänischen Fabriken auch geliefert werden. Nimmt man das Verhältniss von Kälbermagen und Extractflüssigkeiten so eng, dass sich der Berechnung nach eine so kräftig wirkende Flüssigkeit, wie etwa die Hansen'sche, ergeben müsste, so bekommt man eine Gallerte, von der sich nur schwer eine geringe Flüssigkeitsmenge abfiltriren lässt. Vf. hat durch Anwendung verdünnter Säuren Extracte erhalten, die höchstens wie 1:3000 wirkten, obwohl er mit den verschiedensten Säuren, als: Salz-, Phosphor-, Essig-Oxal- und Borsäure, in den Concentrationen von 1, 2, 3 und 5:1000 arbeitete. Ebenso ungünstige Resultate erhielt er, als er die Extraction mit 0,1 bis 0,3 procent. Salicyl- und Benzoësäurelösungen vornahm, gleichzeitig mit der Absicht, die antiseptische Eigenschaft dieser Körper für die Haltbarmachung der Auszüge mit zu benutzen. Die Haltbarkeit war allerdings eine sehr zufriedenstellende,

d. h. es trat bei den Auszügen mit 0,3 p. c. Säure auch nach einem Jahre nicht die Spur einer Fäulniss ein, aber die Wirksamkeit der Lablösungen hatte nach kurzer Zeit sehr erheblich abgenommen u. war nach 2 Monaten unter die Hälfte der anfänglichen gesunken, so dass Vf. schon aus diesem Grunde von einer weiteren Verwendung dieser Antiseptica absehen musste.

Was nun die in der Praxis am häufigsten angewendete Extractionsflüssigkeit, die Kochsalzlösung, betrifft, so ergaben des Vf's. Versuche, dass so conc. Kochsalzlösungen, wie sie gewöhnlich empfohlen und angewendet werden, nur sehr langsam u. ungenügend das Labferment zu extrahiren vermögen. Augenscheinlich verfolgte man bei Anwendung conc. Kochsalzlösungen, „die ein Ei tragen", oder solcher, „in denen sich nichts mehr auflöst", vornehmlich den Zweck, sie als Conservirungs-Flüssigkeiten zu benutzen. Und in der That halten sich derartige Auszüge, kühl aufbewahrt und gut verschlossen, leidlich, wenn man das sehr beträchtliche Sinken der Wirksamkeit mit in Kauf nimmt. Manche, die bei mässiger Wärme hergestellt werden, können als sehr wirksame Labflüssigkeiten gelten; sie sind aber nicht, wie die käuflichen fabrikmässig dargestellten Präparate, als schleimarme Fermentlösungen zu betrachten, sondern sind dickflüssige, Theile der Magenschleimhaut im aufgequollenen Zustande enthaltende Flüssigkeiten; denn wie die betreffenden Vorschriften, nach denen zum Theil heute noch in Schleswig-Holstein das Lab bereitet wird, lauten, müssen die mit der Kochsalzlösung in gelinder Wärme angesetzten Kälbermagen öfters abgestreift und ausgedrückt werden, durch welche Manipulation die Schleimhaut von der Muskelhaut zum Theil getrennt und mechanisch zertheilt wird.

Das Merkmal, welches für die einzuhaltende Concentration der Kochsalzlösung häufig angegeben wird, sie soll ein Ei tragen, ist übrigens ein viel zu ungenaues. Ein wirkliches Schwimmen des Eies in einer Kochsalzlösung findet Statt, wenn eine solche 11 bis 12 p. c. Kochsalz enthält, d. h. das Ei ist vollständig untergetaucht, sinkt aber nicht zu Boden. Je mehr die Lösung concentrirt wird, ein um so grösserer Theil des Eies erhebt sich über das Flüssigkeits-Niveau. In einer gesättigten Kochsalzlösung sind etwa $^4/_5$ des Eies in der Flüssigkeit untergetaucht. Eine Kochsalzlösung, die ein Ei trägt, kann also 12 bis 26 p. c. Kochsalz enthalten, und doch verhalten sich diese beiden Concentrationen mit Bezug auf ihr Extractions- und ihr Conservirungs-Vermögen für unseren Zweck durchaus verschieden. Thatsächlich werden in der Praxis, dort wo das Lab für einige Zeit bereitet wird, wohl immer gesättigte oder nahezu gesättigte Kochsalzlösungen angewendet, weil nur diese die Fäulniss genügend verhindern.

Fermentreiche und filtrirbare Labflüssigkeiten, die nicht etwa Theile der Magenschleimhaut mechanisch vertheilt enthalten, lassen sich durch concentrirte Kochsalzlösungen nicht herstellen. Man erhält durch einfache Digestion getrockneter Kälbermagen mit gesättigter Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur zwar sehr gut filtrirende Extracte, die aber ungemein fermentarm sind u. bald wieder trübe werden. Eine Reihe vom Vf. angestellter Versuche mit Kochsalzlösungen von 2 bis 26 p. c. stellte fest, dass Kochsalzlösungen mit 3 bis 6 p. c. Kochsalz die fermentreichsten Labauszüge geben. Nur mit solchen lassen sich hoch concentrirte Labflüssigkeiten herstellen. Auszüge, bereitet mit 5 procent. Kochsalzlösung, wirkten nach 24 stündiger Digestion drei Mal so stark, als unter sonst gleichen Bedingungen hergestellte wässerige Extracte; während conc. Kochsalzlösungen kaum einhalb Mal so starke Auszüge gaben als reines Wasser. In conc. Kochsalzlösungen, als wasserentziehenden Flüssigkeiten, findet das Aufquellen der Schleimhaut ungemein langsam Statt und sehr unvollständig, demgemäss geht zwar sehr wenig Schleim in die Flüssigkeit über, aber es findet auch wegen der nahezu verhinderten Quellung der Schleimhaut ein sehr langsamer Flüssigkeitswechsel in derselben und deshalb spärliche Extraction des Fermentes Statt, welches die in der Schleimhaut eingebetteten Drüsen enthalten. In verdünnten Kochsalzlösungen hingegen tritt mässige Quellung ein und zwar stärkere als bei gesättigten Lösungen, geringere als bei reinem oder angesäuertem Wasser; es ist daher möglich, ein grösseres Quantum Kälbermagen mit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge zu extrahiren und so concentrirtere Lablösungen zu erzielen. Die Eigenschaft der verdünnten Kochsalzlösungen, das Labferment rascher als reines oder angesäuertes Wasser in Lösung zu bringen, wird darauf zurückgeführt werden können, dass, wie Graham angiebt, das Kochsalz, als sehr leicht diffusible Substanz, sich selbst in einer steifen Gallerte so rasch verbreitet wie in reinem Wasser, und dass dadurch wahrscheinlich ein regerer Flüssigkeitswechsel in der Drüsen führenden Schleimhaut eingeleitet wird.

Sehr wahrscheinlich vermögen conc. Kochsalzlösungen auch nicht so viel Ferment in Lösung zu erhalten als verdünnte. Denn setzt man zu 5 p. c. Kochsalz enthaltenden Labauszügen in kleinen Portionen noch weiter Kochsalz zu, so kann dies geschehen, bis der Kochsalzgehalt etwa auf 10 p. c. gestiegen ist, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt und die Lösung an Wirksamkeit verliert. Ein weiterer Zusatz von Kochsalz ruft gewöhnlich schon sofort eine Trübung in den Auszügen hervor, die sich bei gesteigerter Kochsalzzugabe zu einem sich langsam absetzenden voluminösen Niederschlage gestaltet. Solche Flüssigkeiten zeigen nach der Filtration eine Abnahme der Wirksamkeit von 50 p. c. und darüber. Namentlich geschieht dies, wenn grössere Mengen Kochsalz auf einmal zugesetzt werden. Die käuflichen Labflüssigkeiten von kräftiger Wirkung enthalten zum Theil bedeutendere Kochsalzmengen als 10 p. c., so z. B. die bekannte Hansen'sche, welche 18 p. c. enthält. Sicherlich fand die Extraction jedoch bei Bereitung dieser Essenz mit einer verdünnteren Kochsalzlösung Statt und wurde erst nachträglich der Haltbarmachung und besseren Filtrirfähigkeit wegen der Kochsalzgehalt erhöht, was natürlich mit einer Labausfällung verbunden war. Die Bereitung

des Meyer und Henckels'schen Käselabs, dessen Kochsalzgehalt Vf. zu 10 p. c. fand, mag wohl mit einer schon anfänglich 10 p. c. Kochsalz enthaltenden Lösung Statt gefunden haben.

Versetzt man 5 bis mehr Procente Kochsalz enthaltende Labauszüge mit geringen Mengen einer Mineralsäure, so entsteht ein Niederschlag, und zwar um so reichlicher, je grösser der Kochsalzgehalt der Flüssigkeit ist, und die Lösung verliert, der Menge des Niederschlages entsprechend, an Wirksamkeit. So lassen sich z. B. aus einem 15 p. c. Kochsalz enthaltenden Labauszuge durch Zusatz geringer Mengen von Salzsäure ungefähr $^{9}/_{10}$ des Fermentes ausfällen. Der Niederschlag besteht selbstverständlich nicht aus reinem Fermente, sondern vorwiegend aus Schleim, der aber die Hauptmenge des Fermentes mit niederreisst. Dieses Verhalten lässt sich dazu benutzen, um für Versuchszwecke sehr concentrirte Labflüssigkeiten darzustellen, wenn man den abfiltrirten und abgepressten Niederschlag in einer unzureichenden Menge einer Lösung von phosphorsaurem Natron auflöst und filtrirt. Vf. hat auf diese Weise eine geringe Menge einer Lablösung hergestellt, von der ein Theil 50000 Thle Milch bei 35° in 40 Minuten dickte. Nach dem Angeführten muss es daher unzweckmässig erscheinen, eine kochsalzhaltige Lablösung mit Salzsäure zu versetzen, wie es z. B. bei Bereitung der Wilkens'schen Labessenz geschieht.

Organische Säuren, wie Essig-, Milch- oder Citronensäure wirken in gleicher Weise nur, wenn sie in grösserer Menge angewendet werden. Kochsalzlösungen in Verbindung mit organischen Säuren sind nach den Erfahrungen des Vf's. keine besseren Extractionsflüssigkeiten als Kochsalzlösungen für sich. Es ist deshalb zum Mindesten überflüssig, anstatt einer wässerigen Kochsalzlösung eine Auflösung von Kochsalz in Molken, Serum von aufgekochter saurer Buttermilch, verdünntem Essig oder Citronensaft zu nehmen. Man bringt ganz zwecklos durch diese Flüssigkeiten gährungs- und fäulnissfähige Stoffe in den Labauszug. Fünfprocentige Lösungen von schwefels. Natron oder Kali geben bei gleich langer Digestionsdauer weniger kräftige Labextracte als gleich concentrirte Kochsalzlösungen. Chlorkalium verhält sich dem Kochsalze fast gleich; die fällende Wirkung überschüssig zugesetzter Mengen ist jedoch viel geringer als beim Kochsalze, ebenso die fäulnisswidrige Wirkung desselben.

Je nach Beschaffenheit der Kälbermagen geben 60—80 Grm. derselben (2—3 Stück ohne den faltenlosen Theil), 5 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Liter 5proc. Kochsalzlösung ausgezogen, Lösungen, von denen ein Raumtheil 10000 Raumtheile frischer ganzer Milch in 40 Min. und bei 35°C. dick legt, oder, wie Vf. sich der Kürze halber immer ausdrücken wird, die eine Wirkung von 1 : 10000 zeigen. Verwendet man die durchgeseihte oder besser filtrirte Flüssigkeit zur nochmaligen Extraction einer neuen Portion Kälbermagen (60—90 Grm. für das Lit. Filtrat), so erhält man doppelt so starke, und bei dreimaliger Wiederholung dreifach so starke Labeextracte. Vf. hat seinerzeit ein derartiges Präparet, das wie 1 : 30000 wirkte, auf der Oldenburger Molkerei-Ausstellung 1876 ausgestellt. Selbstverständlich muss man auf noch näher zu besprechende Weise die Fäulniss der Flüssigkeit während der länger andauernden Extraction und für späterhin verhindern.

II.

Wie aus dem bisher Mitgetheilten hervorgeht, beruht das ganze Geheimniss, sehr kräftig wirkende Lablösung darzustellen, in der Verwendung verdünnter etwa 5proc. Kochsalzlösungen als Extractionsflüssigkeit. Lösungen mit so geringem Kochsalzgehalt enthalten aber zu wenig des fäulnisswidrig wirkenden Kochsalzes, um die Fäulniss der mit diesen bereiteten Labflüssigkeiten zu verhindern. Da eine Vergrösserung des Kochsalzgehaltes bis zur Fäulnissunfähigkeit der Labauszüge nach dem Gesagten ebenfalls unthunlich ist, so muss man sich, um die Fäulniss derselben zu verhindern, nach anderen geeigneten Zusätzen umsehen. Vf. hat nun die meisten fäulnisswidrigen Mittel, sofern sie nicht durch Gesundheitsschädlichkeit (Metallsalze), üblen Geruch (Carbolsäure) von vornherein ausgeschlossen waren, auf ihre Verwendbarkeit zur Conservirung der Labflüssigkeiten geprüft.

Salicylsäure und Benzoësäure, zwei für andere Zwecke sehr werthvolle Antiseptica, eignen sich für die Conservirung der Labflüssigkeiten nicht, weil sie schon nach kurzer Zeit, wie schon erwähnt wurde, den grösseren Theil des in der Lösung enthaltenen Fermentes unwirksam machen. Ebenso unbrauchbar ist das xanthogensaure Kali, ein für andere Conservirungszwecke ebenfalls ausgezeichnet wirkendes Antisepticum. Ein Zusatz von 0,1—0,2 p. c. von dieser Substanz erzeugt in der Labflüssigkeit einen starken, sehr fein vertheilten Niederschlag, der durch keinerlei Art Filtration abzuscheiden ist; die Filtrate sind schmutzig graue, ganz trübe Flüssigkeiten. Nach monatelanger Aufbewahrung setzt sich der Niederschlag zu Boden, die braune und klare Flüssigkeit hat indess fast vollständig ihre Wirksamkeit eingebüsst. Bei einem Gehalte von 0,2 p. c. tritt in verschlossenen Flaschen keine Zersetzung ein, in offenen Gefässen nach 3—4 Wochen Schimmelbildung. Im Gegensatz zu den genannten kann das Thymol als gut geeignetes Mittel zur Conservirung der Labflüssigkeiten bezeichnet werden. Erforderlich ist ein Gehalt von ungefähr 0,3 p. c. an Thymol, d. h. die Lablösung muss mit Thymol vollständig gesättigt sein. Solche Lösungen halten sich in offenen Gefässen Wochen, in verschlossenen Monate lang. Ob ihr starker Thymiangeruch für die Erzeugung feiner Käse von störendem Einfluss sein könnte, scheint fraglich. Versetzt man Milch mit einer Thymol-Labflüssigkeit in dem Verhältniss von 1 : 10000, so ist an der Mich ein Geruch nach Thymol nicht wahrzunehmen; enthält doch ein Liter Milch dann nur 0,3 Mgrm. Thymol; Vf. lässt es aber

dahingestellt, ob nicht dem Käse dadurch ein fremdartiger Beigeschmack ertheilt werden könnte, der Feinschmeckern doch bemerklich sein möchte. Aus diesem Grunde würde er sich auch nicht für die Verwendung des noch weit intensiver und unangenehmer riechenden Nelkenöles erklären, das z. B. in recht kräftiger Dosis dem Meyer- und Henckels'schen Lab zugesetzt ist — wenigstens mit Hinsicht auf die von Seiten der Praxis geübte Scrupulosität, sobald es sich darum handelt, die Milch vor der Annahme jedes fremden Geruches und Geschmackes zu bewahren.

Für das beste Conservirungsmittel der Labflüssigkeiten hält Vf. dermalen die Borsäure; dieselbe ist geruch- und in verdünnter Lösung auch geschmacklos und verhindert bis zur Sättigung in die Lablösung eingetragen jede Zersetzung und Fäulniss vollständig. Derartige Labflüssigkeiten können Monate lang in unverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, ohne dass eine Spur von Fäulniss oder Schimmelbildung auftritt. In dieser Beziehung übertrifft sie alle übrigen vom Vf. und Anderen angewendeten conservirenden Zusätze bedeutend. Die Borsäure-Labessenz braucht nicht an kühlen und dunklen Orten in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt zu werden; sie kann in jedem Locale, in lose verschlossenen Flaschen oder nur bedeckten Gefässen stehen. Die Borsäure, als schwache Säure, in mancher Beziehung der Kohlensäure ähnlich wirkend, fällt das Lab aus Kochsalzsäuren nicht wie andere Mineralsäuren. Die Extracte filtriren verhältnissmässig gut und noch besser, wenn man nach beendigter Extraction den Kochsalzgehalt auf 10 p. c. erhöht. Auch die Borsäure-Labflüssigkeit zeigt, wie alle bis jetzt bekannten und im Handel befindlichen Labflüssigkeiten, die unerwünschte Eigenschaft, nach einiger Zeit in ihrer Wirksamkeit nachzulassen. Dieses Zurückgehen in der Wirksamkeit ist jedoch kein gleichmässig weiterschreitendes, sondern tritt nur in erheblicherem Maasse kurz nach der Darstellung ein. Gewöhnlich bleibt längstens 2 Monate nach der Darstellung die Wirksamkeit eine nahezu constante, oder ist doch ein weiteres unbedeutendes Zurückgehen nach längerer Zeit für die Praxis belanglos. Durch letzteres Verhalten lässt sich der erwähnte Uebelstand genügend paralysiren. Das Zurückgehen findet in höherem Maasse bei kräftiger als bei schwächer wirkenden Extracten Statt, weshalb es sich empfiehlt, nicht viel stärker als 1 : 18000 wirkende Essenzen herzustellen. Für diese kann nach Vfs. Erfahrungen gelten, dass sie innerhalb zweier Monate und zwar Anfangs schneller, später langsamer, ungefähr 30 p. c. an wirksamem Ferment einbüssen, von da an aber für 8 Monate — weiter reichen seine Beobachtungen nicht — in ihrer Wirksamkeit constant bleiben. Bei der Erzeugung für den Verkauf würde sich daraus die Regel ergeben, nur 2 Monate alte Präparate abzugeben, da nur für solche garantirt werden kann, dass sie die zur Zeit der Abgabe ermittelte Stärke für längere Dauer beibehalten. Bei Erzeugung für den eigenen Bedarf wäre bei Verwendung frisch erzeugter Präparate höchstens alle 14 Tage eine Prüfung der Flüssigkeit vorzunehmen, wenn man darauf Gewicht legt, dass die Gerinnungsdauer nicht um 10—15 Minuten länger ausfällt, als man beabsichtigte.

Die Vorschrift zur Bereitung einer Borsäure-Labflüssigkeit mit einer constanten Wirksamkeit von 1 : 10000 würde sich nach dem Mitgetheilten wie folgt ergeben: Getrocknete Kälbermagen, womöglich wenigstens 3 Monate lang aufbewahrt, von denen man den faltenlosen Theil weggeschnitten (je nach der zu verarbeitenden Menge mit einer Scheere, einem Tabakschneidemesser, oder einer Häckselmaschine). Zur Extraction nimmt man auf je 100 Grm. Kälbermagen 1 Liter Wasser, 50 Grm. gewöhnliches Kochsalz und 40 Grm. Borsäure (acid. bor. purum), schüttelt gut um und lässt bei gewöhnlicher Zimmertemperatur die Extraction vor sich gehen, die man alle Tage durch öfteres Umschütteln unterstützt. Nach dieser Zeit erhöht man den Kochsalzgehalt der Flüssigkeit durch Zugabe weiterer 50 Grm. Kochsalz auf ungefähr 10 p. c. und filtrirt durch grosse doppelte Faltenfilter aus Filtrirpapier. Letzteres geht ziemlich langsam. Durch ein Filter (ganze Bogengrösse) filtrirt in 2 Tagen 1 Liter. Mehr als $1^1/_2$ Liter durch ein Filter zu filtriren ist wegen eintretender Verstopfung nicht gut thunlich. In der Regel bekommt man von einem Liter verwendeten Wassers 800 C.-C. Filtrat, das anfänglich eine Wirksamkeit 1 : 18000 zeigt. Rechnet man nach des Vf. Erfahrungen 30 p. c. Verlust an wirksamem Ferment bis zum Eintritte der Wirksamkeitsconstanz, so wären die 800 C.-C. Filtrat durch Zugiessen von 200 C.-C. mit Borsäure gesättigter 10proc. Kochsalzlösung auf ein Liter zu ergänzen, um eine Labflüssigkeit zu erhalten, die nach zweimonatlicher Lagerung ziemlich genau die Wirkung von 1 : 10000 zeigt. Die Herstellungskosten belaufen sich für das Liter wie folgt:

3—$3^1/_2$ Kälbermagen zu 20 Pf.	60 bis 70 Pf.
50 Gramm Borsäure (das Kgrm. zu 2 Mk.) .	10 „
Kochsalz und Filtrirpapier	5 „
Im Ganzen	75 bis 85 Pf.

Bei Benutzung der Borsäure-Labessenz muss sich selbstverständlich die ganze Borsäure in den Molken befinden; dem Käse können höchstens sich jeder Nachweisung entziehende Spuren anhaften. Die Molken können auf jede beliebige Weise benutzt werden, da eine Million Theile Molken nur 4 Theile der ohnedies ganz unschädlichen Borsäure enthalten.

Fast ebenso gute Dienste wie die Borsäure leistet der Alkohol; in dem einen steht er jedoch der Borsäure nach, dass die mit Alkohol versetzten Labflüssigkeiten immer in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden müssen. Im anderen Falle bilden sich nach einigen Wochen an der Flüssigkeitsoberfläche Mykodermahäute, es tritt Essigsäurebildung und später Fäulniss ein. Ver-

suche über die erforderliche Menge Alkohol ergaben, dass bei einer 5 p. c. Kochsalz enthaltenden Labflüssigkeit schon 4 Volumenprocente Alkohol genügten, um die Zersetzung in verschlossenen Flaschen Wochen lang zu verhindern; zur Erzielung vollständiger Haltbarkeit waren jedoch 12 Volumenprocente nothwendig. Für Labflüssigkeiten mit 10 p. c. Kochsalzgehalt genügten 8 bis 9 Volumenprocente. Das letztere Verhältniss ist das empfehlenswerthere. Für die Darstellung der Alkohol-Labessenz gilt im Allgemeinen das bei der Borsäure-Labflüssigkeit Gesagte: 100 Gramm Kälbermagen werden auf bekannte Weise mit 1 Liter Wasser, 50 Grm. Kochsalz behandelt; nach fünf Tagen löst man weitere 50 Grm. Kochsalz in der Flüssigkeit auf, fügt 100—110 C.-C. 90proc. Alkohol (Spiritus rectificatissimus) hinzu und filtrirt. Das Filtrat von je 100 Grm. verwendeter Magen auf einen Liter gebracht mit einer Flüssigkeit, die gleichfalls 10 p. c. Kochsalz und 8 bis 9 Volumenprocente Alkohol enthält, wird eine Labessenz geben, die nach zweimonatlicher Aufbewahrung ziemlich genau die Wirkung von 1 : 10000 zeigt. Die Darstellung der Alkohol-Labessenz empfiehlt sich, da Kochsalz und Spiritus überall leicht zu beschaffen sind, vorzugsweise zur Deckung des eigenen Bedarfes. In diesem Falle kann man sich die Darstellung so vereinfachen, dass man sofort mit einer 10proc. Kochsalzlösung extrahirt, nach 5 Tagen die angegebene Menge Alkohol hinzugiebt und filtrirt; der Auszug wird nur um Geringes sein, als der nach ersterer Vorschrift bereitete. So viel Vf. jetzt beobachtet hat, findet das Schwächerwerden der Alkohol-Labessenzen in etwas geringem Maasse Statt; auf 25 p. c. Verlust muss man sich aber immerhin gefasst machen. Die Herstellungskosten sind die gleichen wie bei der Borsäure-Labessenz. Sowohl die Borsäure- als die Alkohol-Labessenz verwendet Herr Gutsbesitzer Egan auf Bernstein in Ungarn schon seit längerer Zeit zur Erzeugung feiner Dessertkäse; ebenso das Central-Milch-Depot der Erzherzog Albrecht'schen Güter in Wien.

Von den Labessenzen des Handels gehört zu den Kochsalz und Alkohol enthaltenden Essenzen Tscheuschner's „Deutsches Normal-Käselab" (Bohrau). Eine Probe von dieser Flüssigkeit, die kurz nach der Oldenburger Molkerei-Ausstellung im Mai 1876 neben anderen Labessenzen von Dr. P. Petersen untersucht wurde (Milch-Ztg. 1876. 2029) und von der Vf. durch die Güte des Genannten einen Theil im Mai 1877 erhielt, hatte nach seinen Bestimmungen ungefähr 14 p. c. Kochsalz und ungefähr 4 Volumprocente Alkohol (zu einer genauen Alkoholbestimmung reichte das Material nicht). Dieselbe war zur Zeit seiner Untersuchung im Mai 1877, also nach einem Jahre, ausgezeichnet erhalten und vollkommen klar, aber um 25 p. c. schwächer als zur Zeit, wo sie Petersen prüfte. Jetzt im August geprüft zeigte sie genau dieselbe Stärke, wie im Mai. Die Probe, welche nicht in Oldenburg ausgestellt war, sondern kurz nach der Ausstellung an Dr. P. Petersen überschickt wurde, war jedenfalls damals ganz frisch bereitet und hatte den vom Vf. an seinen Labflüssigkeiten beobachteten Verlust von ungefähr 25—30 p. c. noch nicht erlitten.

Die im Jahre 1874 von M. Wilckens mitgetheilte Vorschrift zur Bereitung einer haltbaren Labessenz, identisch mit einer 1864 in Meyer's Conversationslexicon veröffentlichten, lässt bei Anwendung frischer Kälbermagen eine Essenz gewinnen, die eine Wirksamkeit von nur 1 : 2000 zeigt, und, wie berichtet wird, von sehr guter Haltbarkeit ist. Dieselbe enthält ungefähr 6 p. c. Kochsalz und 10 bis 12 Volumprocente Alkohol. Das vorgeschriebene Extrahiren in gelinder Wärme bei höchstens 40° C. macht die Darstellung unbequem, die übrigens ganz überflüssige Verwendung von Rheinwein die ohnehin schwach wirkende Essenz kostspielig und der vorgeschriebene Salzsäurezusatz das ursprüngliche Extract fermentärmer.

Die von Meyer und Henkels erzeugte Labessenz enthält nach einer vom Vf. untersuchten Probe, die 1876 auf der Oldenburger Molkerei-Ausstellung ausgestellt war, und von der ihm Dr. P. Petersen gleichfalls im Mai d. J. eine kleine Quantität gütigst zukommen liess, ungefähr 10 p. c. Kochsalz und ist stark mit Nelkenöl versetzt. Die stark trübe Probe war nach einem Jahre vollkommen gut erhalten, hatte aber an Wirksamkeit seit der von P. Petersen angestellten Prüfung (Mai 1876) um 50 p. c. an Wirksamkeit verloren; denn sie brachte im Mai 1876 10000 Theile Milch bei 35° C. in 38 Minuten, im Mai 1877 dieselbe Quantität in 76 Minuten zur Gerinnung. Eine im Herbste 1875 von Chr. Hansen bezogene Labessenz hatte 18 p. c. Kochsalz und enthielt einen geringen Zusatz von Kümmelöl. Ueber das Nachlassen ihrer Wirksamkeit hat Vf. keine eigene Erfahrung, doch wurde ihm mehrfach von Seiten praktischer Milchvirthe versichert, dass auch bei der Hansen'schen Labessenz ein Nachlassen der Wirksamkeit in fühlbarer Weise Statt finde. Neuerdings kommt eine Labessenz, erzeugt von Grözinger in Cannstatt, in den Handel, die aber mit ihren dermaligen Eigenschaften kaum starke Abnehmer finden dürfte. Eine dem Vf. von dem Erzeuger im Juli d. J. überschickte sehr kleine Probe (einige C.-C.), die im Verhältniss von 1 : 3000 wirken sollte, zeigte 3 Wochen später eine Wirkung von 1 : 1800. Die untersuchte, stark opalisirende Probe enthielt ungefähr 6 p. c. Kochsalz, roch ziemlich stark nach organischen flüchtigen Säuren (Essigsäure), hatte nach kurzer Zeit einen ziemlich starken Bodensatz und an der Oberfläche bildete sich, obwohl das Fläschchen mit einem Korke verschlossen war, eine Bakterienhaut. Es fehlt dieser Essenz also die unerlässliche Haupteigenschaft einer als Handelswaare zulässigen Labflüssigkeit, die Fäulnissunfähigkeit.

Was die seit neuester Zeit in den Handel gebrachten Labpulver betrifft, so bemerkt Vf. bei dieser Gelegenheit, dass dieselben nicht, wie es in Ankündigungen z. B. beim „Lab in Pulver" von Fr. Witte in Rostock heisst, „den wirksamen Bestandtheil des Kälbermagens frei von allen Nebenbestandtheilen und Verunreinigungen isolirt" enthalten, sondern dass dieselben nichts Anderes als die

getrocknete und wahrscheinlich auch entfettete Schleimhaut des Kälbermagens in Pulverform sind. Das Witte'sche Labpulver löst sich durchaus nicht im Wasser auf und unter dem Mikroskope lassen sich die Schleimhautstückchen, aus denen durchgängig das Pulver besteht, leicht erkennen. Ein Gleiches gilt von dem von Grözinger in Cannstatt erzeugten „Pulverine of Lab-Extract, Labpulver oder absolutem Milchverkäsungsmittel"; dasselbe wirkt wie 1 : 175000 (1 Pulver für 50 Liter wiegt 0,3 Grm.). Das Witte'sche Pulver wirkt laut Angabe wie 1 : 300000. Vf. hat schon vor längerer Zeit ein ähnliches Präparat dargestellt, das in dem Verhältniss von 1 : 250000 wirkte, indem er den faltenreichsten Theil junger Kälbermagen mit Aether vollständig extrahirte, langsam bei 70—80° C. trocknete, auf einer scharfen Handmühle mahlte u. siebte; durch letztere Manipulation wird ein Theil der schwieriger zu mahlenden Muskelhaut entfernt. Die Wirkung des reinen Labfermentes muss weitaus stärker sein, als sie die Labpulver zeigen. Wie früher erwähnt, hat Vf. einmal eine geringe Menge einer Labflüssigkeit dargestellt, die im Verhältniss von 1 : 50000 wirkte. Dieselbe enthielt in einem C.-C. 0,081 Grm. organische Substanz; 1 Gewthl. der in der Flüssigkeit enthaltenen organischen Substanz coagulirte demnach etwas mehr als 600000 Thle. Milch. Da die verwendete Labflüssigkeit, nach der Art der Darstellung zu schliessen, noch lange nicht eine reine Auflösung des Labfermentes war, so muss die Wirksamkeit des reinen Labfermentes sicherlich noch viel höher angeschlagen werden.

III.

Eine genaue Prüfung des bereiteten Labs, sei dasselbe für den Handel oder den eigenen Gebrauch bestimmt, ist selbstverständlich von Wichtigkeit. Da man derartige Prüfungen, besonders wenn sie öfters vorkommen, nur mit kleineren Milchmengen ausführen will, so muss man, wenn im Kleinen dasselbe Verhältniss von Lab zu Milch eingehalten werden soll, wie beim eigentlichen Käsungsprocesse, dafür Sorge tragen, dass die Milch während der ganzen Zeit des Coagulirungsversuches die gewünschte Temperatur constant beibehält. Denn es ist ja bekannt, dass auf die Gerinnungsdauer die Temperatur von grossem Einflusse ist. Man kann die umständliche Operation der Anwendung eines Wasserbades mit constanter Temperatur umgehen, wenn man die Gerinnungsdauer durch Anwendung einer entsprechend grösseren Labmenge verkürzt und so viel Milch zu dem Versuche nimmt, dass die während des Versuches eintretende Abkühlung nur von zu vernachlässigendem Einflusse ist.

Aus der Gerinnungsdauer kann man bei Verwendung grösserer Labmengen die Wirkung kleinerer Labmengen direct ermitteln, denn die Gerinnungszeiten sind bei gleicher Temperatur den auf einen Theil Lab entfallenden Milchquantitäten direct proportional. Von mehreren bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuchsreihen, aus denen diese Gesetzmässigkeit hervorgeht, führt Vf. hier die bei 35° C. ausgeführte an. Von einer Borsäure-Labflüssigkeit, die genau wie 1:10000 wirkte, wurden je 10, 20, 50 und 100 C.-C. auf einen Liter verdünnt und davon sehr genau gemessene Mengen verschiedenen Mengen Milch zugesetzt, die auf 35° C. erwärmt war und während des ganzen Versuches im Wasserbade constant auf dieser Temperatur erhalten wurde.

Verdünnungsgrad der Labflüssigkeit	Von der verdünnten Labflüssigkeit verwendet	Entsprechend ursprünglicher Labflüssigkeit	Angewendete Milchmenge	Verhältniss von Lab zur Milch	Gerinnungsdauer Min.	Gerinnungsdauer Sec.
10 C.-C. auf 1000 C.-C.	2 C.-C.	0,02 C.-C.	200 C.-C.	1 : 10000	40	—
10 „ 1000 „	2	0,02	180	1 : 9000	36	—
10 „ 1000 „	2	0,02	160	1 : 8000	32	30
10 „ 1000 „	3	0,03	210	1 : 7000	28	—
10 „ 1000 „	3	0,03	180	1 : 6000	24	30
10 „ 1000 „	3	0,03	150	1 : 5000	20	—
20 „ 1000 „	2	0,04	160	1 : 4000	16	30
20 „ 1000 „	3	0,06	180	1 : 3000	12	—
50 „ 1000 „	2	0,10	200	1 : 2000	8	15
100 „ 1000 „	2	0,20	200	1 : 1000	4	10
100 „ 1000 „	3	0,30	150	1 : 500	2	6

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass man durch Bestimmung der Gerinnungsdauer bei Anwendung einer zehnfach grösseren Labmenge, als man bei der Käseerzeugung zu nehmen beabsichtigt, in ganz kurzer Zeit, wenigen Minuten und mit ausreichender Genauigkeit die Gerinnungsdauer für

den eigentlichen Käsungsvorgang ermitteln kann. Bei kurzer Gerinnungsdauer erfolgt der Uebergang aus dem flüssigen Zustande in den gallertartigen verhältnissmästig sehr rasch, so dass man den Anfang des Geronnenseins auf einige Secunden genau bestimmen kann, und zwar wähle man sich als Endreaction die Erscheinung, dass beim Neigen des Gefässes (Flasche) sich an der Oberfläche eine eben deutlich merkbare Kante bildet. Als Anfang der Gerinnungsdauer galt bei dem Vf. der Moment, in welchem er die Flüssigkeit, nachdem die Lablösung aus einer Pipette zugelaufen war, umschüttelte. Adoptirt man für die Vergleichung der Labstärke die vom Vf. angenommenen Ausgangspunkte: die Temperatur von 35° C. und die Gerinnungsdauer von 40 Minuten, und nennt man, wie Vf. es hier schon mehrfach gethan hat, das Verhältniss der Labmenge, welche unter den angegebenen Umständen die Gerinnung veranlasst, zum gerinnenden Milchquantum kurzweg „die Wirkung" der Labflüssigkeit, so lässt sich aus einem beliebigen, aber bekannten Verhältnisse von Lab zu Milch, wenn die Gerinnungsdauer bekannt ist, die Wirkung der Labflüssigkeit berechnen.

Hätte z. B. ein Raumtheil einer Labflüssigkeit 1700 Raumtheile Milch bei 35° in $9^1/_2$ Minuten gedickt, so würde 1 Thl. dieser Labessenz in 40 Min. 7158 Thle. dicken nach dem Ansatze 9,5 : 1700 = 40 : x; die „Wirkung" wäre rund 1 : 7200. Oder man hätte eine durch den Handel bezogene Labflüssigkeit, die laut Angabe 8000 Thle. Milch bei 35° C. in 30 Minuten dick legen sollte, von geringerer Wirksamkeit bei der ersten Verwendung zur Käseerzeugung befunden, indem z. B. 380 Liter Milch bei der angegebenen Temperatur nicht durch 47,5 C.-C. Lab in 30, sondern erst in 38 Minuten dick gelegt wurden. Ist es nun für die Erzeugung einer bestimmten Käsesorte gerade von Belang, dass die Gerinnungszeit nicht über 30 Minuten betrage, so wird man nach Obigem leicht berechnen können, wie viel Lab man das nächste Mal zu dieser Milchmenge wird nehmen müssen, damit die Gerinnungszeit genau 30 Minuten betrage, nämlich $\frac{38 \times 47,5}{30} = 60,2$ C.-C. Bei der Fabrication einer Labflüssigkeit für den Handel oder eigenen Bedarf kann es wünschenswerth sein, eine kräftigere Labflüssigkeit durch Verdünnung gerade so stark zu machen, dass sie wie 1 : 10000 wirkt, da dieses Verhältniss, welches auch die bis jetzt am meisten verbreitete Labflüssigkeit, die Hansen'sche, zeigt, für den Consumenten der Rechnung wegen am bequemsten ist. 3,75 Lit. einer Borsäure-Labflüssigkeit, die 2 Monate gelagert, Constanz in der Wirksamkeit erlangt hat, zeigt eine Wirkung von 1 : 12000; soll dieselbe so weit verdünnt werden, dass sie wie 1 : 10000 wirkt, so müssen die 3,75 Liter auf $\frac{12000 \times 3,75}{10000} = 4,5$ Liter gebracht werden, indem zu ersteren 0,75 Lit. einer zehnprocentigen Kochsalzlösung, die mit Borsäure gesättigt ist, hinzugegossen werden.

Auf Grund des Gesagten lässt sich nun die Labprüfung der Art vereinfachen, dass man 1 Liter Milch in einer etwa $1^1/_2$ Liter fassenden gewöhnlichen Wasserflasche in passender Weise auf 35° C. oder eine andere Temperatur, wie sie eben beim eigentlichen Käsungsprocesse eingehalten werden soll, erwärmt, 1 C.-C. der zu prüfenden Labflüssigkeit hinzusetzt, sofort umschüttelt, die Zeit nach der Taschenuhr auf einige Secunden genau notirt und die Flasche bei gewöhnlicher Zimmertemperatur hinstellt. Von Zeit zu Zeit neigt man die Flasche und notirt als Ende der Gerinnungsdauer die Zeit, zu welcher sich beim Neigen an der Oberfläche der gallertartig gewordenen Masse eine Kante bemerklich macht. Die Gerinnung wird, wenn man derartige Labessenzen, wie sie jetzt im Handel erscheinen, bereitet, in 3 bis 5 Minuten eingetreten sein. Die gefundene Gerinnungsdauer mal 10 giebt die Gerinnungszeit für das Verhältniss von 1 : 10000. Die Temperatur der Milch sinkt während des Versuches um höchstens 0,5° C.; in einem vom Vf. angestellten Versuche sank die Temperatur eines Liters Milch von 35° C. bei einer Zimmertemperatur von 21° C. nach 5 Minuten um 0,3° C. Als selbstverständlich kann gelten, dass man nur Milch von gleicher Beschaffenheit vergleicht, d. h. ganze Milch mit ganzer, abgerahmte mit abgerahmter, oder richtiger Milch, die annähernd gleiche Zeit gestanden, also ziemlich gleichen Säuregrad hat. Zu seinen Versuchen benutzte Vf immer frisch gemolkene Milch. (Aus „Milchzeitung" 6, als Separatabzug vom Verf. eingesandt.)

Technische Notizen.

Verfertigung von Glasspiegeln, von J. E. Pratt. (Engl. Pat.) Die Glasplatte empfängt drei Ueberzüge. Der erste nach vorhergegangenem sorgfältigen Reinigen ist eine Lösung von 1 Thl. Zinnchlorür in 100 Thln. destillirtem Wasser; der zweite ist eine Lösung von 2 Thln. Ammonoxalat, 4 Thln. Traubenzucker, 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Cyankali in 1000 Thln. Wasser; der letzte Ueberzug ist der übliche von Silbernitrat, Ammoniak und Weinsteinsäure. (Ber. Chem. Ges. 10. 1761.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 48. **Chemisches Central-Blatt.** 28. November 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Tissandier, *Meteorologische Beobachtungen im Ballon.* Vf. hat mit seinem Bruder Albert am 29. Sept. eine Luftfahrt unternommen und stieg um 3 Uhr 20 Minuten Nachmittags auf. Das Wetter war prächtig, der Himmel blau, die Sonne brennend; doch war die Atmosphäre keineswegs homogen. Drei Luftschichten von verschiedenem Zustande lagerten übereinander: Die Luft von der Erdoberfläche bis 400 Mtr. Höhe zeigte eine sehr schwache Strömung von Ost nach West; sie wurde oben durch eine dünne Nebelschicht begrenzt, welche in der verticalen Richtung vollkommen durchsichtig war, aber sehr deutlich in der horizontalen Richtung wahrgenommen werden konnte. Die Luft von 400 bis 800 Mtr. Höhe hatte eine Temperatur von 14° und befand sich in einer sehr raschen Bewegung von Ost nach West. In dieser Schicht bewegte sich der Ballon mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 25 Kilomtr. per Stunde. Von 800 bis 1000 Mtr. Höhe fand sich eine zweite Nebelschicht, welche in letztgenannter Höhe sehr scharf begrenzt war. Die darüber lagernde Luft befand sich in dem Zustande fast absoluter Unbeweglichkeit. Bei 1100 Mtr., dem höchsten Punkte der Fahrt, blieb der Ballon stationär, wovon man sich durch Fixirung eines irdischen Punktes genau überzeugen konnte. In dieser Höhe betrug die Temperatur nur 11,5°, während die Sonnenstrahlen äusserst brennend waren. Die Existenz einer Luftschicht von 400 Mtrn. Dicke, welche zwischen zwei anderen fast unbeweglichen Schichten mit einer verhältnissmässig grossen Geschwindigkeit strömt, ist jedenfalls eine seltene Erscheinung, wenigstens ist sie von den Vffn. zum ersten Male beobachtet worden. Bei 800 Mtr. Höhe wurde eine grosse Menge von Sommerfäden beobachtet, welche in der Luft herumschwebten. Vf. versuchte auch unter Anwendung einer Kältemischung die Feuchtigkeit der Luft zu condensiren, um den atmosphärischen Staub in verschiedenen Höhen zu studiren; allein obwohl an der Oberfläche der Erde leicht ein Beschlag der abgekühlten Gefässe erreicht wurde, so gelang dies in den höheren Schichten durchaus nicht. — Schliesslich bemerkt Vf., dass der zur Luftfahrt benutzte Ballon, welcher 450 Cubikmtr. Inhalt hatte, mittels eines neuen von Henri Giffard erfundenen Apparates mit Wasserstoff gefüllt worden war. Dieser Apparat, welcher zur Füllung des Ballon captiv bei der Pariser Ausstellung im J. 1878 benutzt werden soll, hat sehr gut gearbeitet. Durch constantes Ausfliessen der Reactionsrückstände von der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Eisen und durch besondere sinnreiche Einrichtungen entwickelt sich das Gas continuirlich mit einer ausserordentlichen Schnelligkeit. (C. r. **85.** 634.)

A. Bouvet, Ueber einen *Apparat,* welcher gestattet, *Wasserstoff u. Sauerstoff ausserordentlich zu comprimiren.* Der Apparat ist eine Art Voltameter, welches dadurch hergestellt wird, dass man in einen grossen Glasblock zwei cylindrische Oeffnungen einbohrt, von denen die eine 2 Liter, die andere 1 Liter Inhalt hat. Dieser Block ist von einer sehr starken und sehr widerstandsfähigen Metallhülle umgeben, welche das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser in sich aufnimmt. Ein seitlicher Canal verbindet die innere Höhlung des Apparates mit einem daneben angebrachten starken Metallcylinder, in welchen von

oben her eine starke Schraube eingeführt ist. Durch Einschrauben derselben lässt sich die in dem Apparate befindliche Flüssigkeit comprimiren. Endlich führen zwei isolirte Metalldrähte von aussen her wie bei einem Voltameter in die genannten beiden Bohrungen. Zwei Oeffnungen, welche von den obersten Punkten dieser Bohrungen durch den Glas- u. Metallblock hindurchführen und durch Schrauben fest verschlossen werden, dienen dazu, nach der Füllung des Apparates die Luft aus demselben vollständig zu vertreiben. Ist Alles wieder geschlossen, so wird die Zersetzung durch eine hinreichend starke galvanische Batterie bewirkt. Die dadurch entwickelten Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff sind dann auf dasselbe Volum comprimirt, welches das Wasser vor der Zersetzung besass. Hieraus berechnet sich ein Druck von 1854,50 Atmosphären. Diesen Druck kann man noch steigern, indem man die Gase durch Einschraubung der Schraube in dem Nebencylinder auf ein kleineres Volum comprimirt, wodurch wieder Wasser mit den Elektroden in Berührung kommt, eine neue Zersetzung beginnt u. s. f. (C. r. **85**. 681.)

S. Kern, Ueber das *Spektrum des Davyums.* Vf. hat das Metall im elektrischen Lichtbogen verdampft und mittels eines mässig starken Spektroskops, welches nur die Hauptlinien erkennen liess, untersucht. Die Linie D coincidirte bei diesem Instrumente mit dem Theilstriche 50 der Scala. Folgendes ist eine Zusammenstellung der Fraunhofer'schen Linien mit den Davyumlinien:

A. 17,3	53	93,6
a. 22,6	54,5 } Da	116,5 } Da
24,3 Da	55,3	122
B, 28	E. 71	G. 127,5
31,6 } Da	b. 75,4	135,3
32,5	84	150
C. 34	84,8 } Da	157 } Da
36,6	F. 90	157,5
37,3 } Da	92	160,3
40	92,5 } Da	H. 162
D. 50	93,3	H. 166

(C. r. **85**. 667.)

Berthelot, *Apparat zur Messung der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten.* Wenn man die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit zu messen sucht, so besteht die Hauptschwierigkeit darin, dass der Dampf zwischen dem Generator und dem Calorimeter während der Messung vollkommen trocken sei, d. h. keine flüssigen Tröpfchen enthalte. Daher musste Regnault bei seinen Versuchen doppelte und mehr oder weniger complicirte Umhüllungen benutzen und überdies mit sehr grossen Mengen Substanzen arbeiten, um die Correctionen zu reduciren und ihnen eine grössere Sicherheit zu geben. Vf. hat einen viel einfacheren Apparat erdacht, durch welchen jene Bedingung mit grosser Strenge erfüllt ist, und welcher gestattet, verhältnissmässig kleine Flüssigkeitsmengen anzuwenden, auch die Correction auf eine sehr geringe Grösse zu reduciren. Ein gewöhnliches Calorimeter, in dessen Wasserreservoir sich eine gläserne Kühlschlange befindet, ist mit einem Destillationsgefäss von eigenthümlicher Construction versehen. Dasselbe besteht aus einem Ballon von ungefähr 100 C.-C. Inhalt, ganz wie eine Kochflasche geformt, doch oben zugeschmolzen. Dagegen ist der Boden durchbohrt und durch ihn hindurch eine weite beiderseits offene Glasröhre bis nahe unter das obere zugeschmolzene Ende des Halses geführt. Im Uebrigen ist sie mit dem Boden des Ballons verschmolzen. Unterhalb des Ballons verlängert sie sich noch auf 35 oder 40 Mmtr. und ist mit ihrem unteren Ende unmittelbar in die Oeffnung der Kühlschlange eingefügt. Das Calorimeter wird zuerst mit einer Holzplatte bedeckt. Zwischen dieser Decke und dem Boden des Ballons, welcher davon nur etwa 20—25 Mmtr. absteht, ist ein ringförmig gebogenes Rohr behufs Erhitzung des Ballons angebracht, welches das durch den Boden des Ballons nach dem Calorimeter absteigende Stück des Kühlrohres umgiebt. Der Dampf, welcher durch das Sieden der Flüssigkeit im Ballon entwickelt wird, steigt im Halse empor und dann durch das nach unten gehende Dampfrohr unmittelbar in das Calorimeter. Um einen Versuch auszuführen, wird der Ballon erst leer und dann mit der Flüssigkeit gewogen, an seinen Ort gebracht und nun die Lampe entzündet. In der ersten Periode, während der die Flüssigkeit sich allmälig bis zum Sieden erwärmt, notirt man den Stand des Thermometers im Calorimeter. Die zweite Periode ist die der Destillation und dauert 2—4 Minuten; die Temperaturerhöhung des Wassers im Calorimeter, welches ungefähr 800—900 Grm. beträgt, ist etwa 3—4°, und das Gewicht der verdampften organischen Flüssigkeit kommt in den meisten Fällen etwa auf 20—30 Grm. Man verlöscht hiernach die Flamme, entfernt den Ballon, verschliesst ihn rasch, lässt ihn erkalten und wägt dann, wodurch man das genaue Gewicht der verdampften Flüssigkeit erfährt. Andererseits verfolgt man den Gang des Thermometers noch, bis derselbe regelmässig geworden ist, d. h. mit der Abkühlung des Calorimeters übereinstimmt, welche man vorher durch Fällung desselben mit Wasser von gleicher Temperatur studirt hat. Man besitzt hierdurch

alle nöthigen Zahlen, um die totale Wärmemenge, die der Dampf vom Siedepunkte der Flüssigkeit bis zur gewöhnlichen Temperatur abgegeben hat, zu ermitteln; da andererseits auch die spec. Wärme bekannt ist, lässt sich die Verdampfungswärme berechnen. Es wurde auf diese Weise die totale Wärmemenge des Wasserdampfes bei drei Versuchen, bei denen man 8,24 Grm., 6,86 Grm. und 7,08 Grm. Wasser verdampft hatte, zwischen 100 und 0° gleich 635,2, 637,2 und 636,2 gefunden. Regnault giebt dafür die Zahl 636.6. Dieser Apparat hat dem Vf. dazu gedient, die Verdampfungswärme des Essigsäureanhydrids und -Hydrates, des Salpetersäuremonhydrates, des Chlorals, des Chlorhydrates etc zu bestimmen. (C. r. **85.** 646.)

2. Allgemeine Chemie.

Croullebois, Ueber die genaue Bestimmung der *Auflösungswärme der Schwefelsäure in Wasser.* (C. r. **85.** 617.)

Berthelot, Bemerkungen über die *Variationen in der Wärmeentwickelung bei der Verbindung von Wassser und Schwefelsäure* bei verschiedenen Temperaturen. Diese Veränderung zwischen den Temperaturen t und T kann durch eine allgemeine Formel berechnet werden, welche Vf. theoretisch entwickelt (Ann. Chim. Phys. [4] **6.** 303. 307) und durch Hunderte von Versuchen verificirt hat, und welche einzig und allein von den spec. Molecularwärmen der Composanten c und c_1 und der Verbindung c_2 abhängt:

$$U - V = (c + c_1 - c_2)(T - t).$$

Man hat nach Marignac und Pfaundler

für $S_2O_8H_2$ . . . . $c = 33$ für $S_2O_8H_2,H_2O_2$ . . $c = 51,2$
„ $S_2O_8H_2,2H_2O_2$. $c_2 = 59,2$ „ $S_2O_8H_2,2H_2O_2$. $c_1 = 18.$

Hieraus lässt sich leicht schliessen, dass die Verbindung $S_2O_8H_2$ mit H_2O_2 bei jeder Temperatur (nahe um 15°) beinahe die gleiche Wärmemenge entwickelt. Denn

$$U - V = -0,2(T - t).$$

Für die Verbindung $S_2O_8H_2,H_2O_2$ mit H_2O_2 hat man

$$U - V = +8(T - t),$$

was eine Zunahme von 112 Cal. zwischen 10 und 24° ausmacht. Die über die totale Wärmemenge, welche durch diese letztere Verbindung entwickelt wird, veröffentlichten Versuche ergaben:

nach Pfaundler bei einer mittleren Temperatur von 15,1° . . . 3110,
„ Berthelot „ „ „ „ „ 11,5° . . . 3060.

Die Abweichung zwischen diesen beiden Zahlen ist positiv, wie die Theorie verlangt und ihr numerischer Werth (+50) kommt der durch die Formel berechneten Zahl (+30) so nahe, als man überhaupt nur hoffen kann. Croullebois hat in der oben citirten Abhandlung eine Formel berechnet, welche zwischen 10 und 24° eine Verminderung von 2134 Cal., also eine zwanzig Mal grössere Zahl und noch dazu von entgegengesetztem Zeichen giebt. Die Rechnung führt also zu unannehmbaren Resultaten. (C. r. **85.** 651.)

J. H. van't Hoff, Ueber den *Zusammenhang zwischen optischer Activität und Constitution.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1620.)

4. Organische Chemie.

H. Greene, Neue *Methoden zur Darstellung des Aethylenoxydes.* Vf. hat einige Versuche über die Einwirkung der Metalloxyde auf das Bromid, Jodid und Chlorjodid des Aethylens angestellt und theilt die Resultate derselben mit. Trocknes Silberoxyd reagirt sehr leicht auf Aethylenjodid bei einer Temperatur von 150° und giebt Aethylenoxyd. Mit Aethylenbromid und Silberoxyd erhält man ebenfalls Aethylenoxyd. Die Reaction verlangt aber viel längere Zeit und eine höhere Temperatur (250°). Das Aethylenbromid reagirt glatt bei 180° auf Natron unter Bildung von Aethylenoxyd. Das Aethylenchlorojodid verhält sich dem Natron gegenüber in gleicher Weise und diese sowie die vorhergehende Reaction sind es namentlich, welche mit Vortheil zur Darstellung der genannten Verbindung benutzt werden können. Nach diesen Resultaten erschien es von Interesse, die Einwirkung des Aethylenbromids und Aethylenchlorjodids auch auf zweiatomige Metalloxyde zu studiren. Vf. wählte zu diesem Zwecke den Baryt und das Bleioxyd. Beide gaben indess kein Aethylenoxyd, weder mit dem Bromid noch mit dem Chlorojodid des Aethylens, selbst nicht, wenn man längere Zeit auf 250° erhitzte. Diese Versuche zeigen einerseits eine gewisse Analogie zwischen dem Silberoxyd und dem Natron, andererseits aber einen Unterschied zwischen der Gruppe dieser Oxyde und der der zweiatomigen Metalle. (C. r. **85.** 624.)

H. Grimshaw, Ueber *Diamyl.* (J. Chem. Soc. **32.** II. 260; C.-Bl. 1877. 548.)

C. Councler, Ueber *Borsäureäther. Darstellung von Allylborat-Hexabromid.* Der früher (1876. 405) beschriebene Borsäureallyläther lässt sich direct mit 6 Atomen Brom ver-

binden, wenn man beide mit dem vierfachen Gewichte Tetrachlorkohlenstoff vermischt und das Brom langsam zu dem Aether zutropfen lässt. Das Hexabromid ist dickflüssig, zersetzt sich bei 120° unter Entwickelung von Bromwasserstoff und zerfällt mit Wasser in Borsäure und Dibrompropylalkohol (Allylalkoholdibromid). — *Einwirkung von Zinkäthyl auf Allylborat.* Hierdurch hoffte Vf. Borallyl zu erhalten, was sich indess nicht bestätigte. — Die Reaction lieferte vielmehr ein Product, dessen Analyse mehr für das Borglyceryl, Θ_3H_5B, als für das Borallyl stimmte. — *Isobutylborat* wurde erhalten drrch Erhitzen von Isobutylalkohol mit Borsäureanhydrid auf 160—170°: Wasserhelle, leicht bewegliche, mit grüner Flamme brennende, bei 212° siedende Flüssigkeit, die von Wasser allmälig zersetzt wird. — *Borchlorid und Benzylalkohol* reagiren unter Entwickelung von Chlorwasserstoff auf einander, während ein Theil des letzteren sich mit dem Benzylalkohol zu Benzylchlorid umsetzt. Das Product der Reaction ist *Dibenzyl.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1654.)

E. Hepp, Ueber einige *Aldehydverbindungen.* 2. Mitth. (vgl. 1876. 787): *Methylendiphenylacetamid,* $\Theta H_2{}^{NH\,\Theta\Theta.\Theta H_2.\Theta_6H_5}_{NH.\Theta\Theta.\Theta H_2.\Theta_6H_5}$, aus Methylal und Benzylcyanid unter Zusatz von Eisessig und Schwefelsäure. *Trichloräthylidendiphenylacetamid,* $\Theta Cl_3.\Theta H{}^{NH.\Theta\Theta.\Theta H_2.\Theta_6H_5}_{NH.\Theta\Theta.\Theta H_2.\Theta_6H_5}$ aus Benzylcyanid und Chloral. *Trichloräthylidendiacetamid* aus Acetonitril und Chloral. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1649.)

Bondonneau, Ueber die *Jodstärke.* Die Jodstärke ist eine Verbindung von Jod und Stärke nach der Formel $(C_{12}H_{10}O_{10})_5J$. Um sie im Zustande der Reinheit zu erhalten, behandelte man eine Lösung von Stärke, welche durch Einwirkung von Natronlauge auf in der 15—20fachen Menge Wasser vertheilte Stärke erzeugt und darnach schwach sauer gemacht worden ist, mit einer Jodlösung in geringem Ueberschuss; die abgeschiedene Jodstärke wird in der Kälte mit durch Salzäure schwach angesäuertem Wasser gewaschen, filtrirt und auf Glasplatten bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Jodstärke bildet dann harte, schwer zu zerreibende Stücke von violettschwarzer Farbe mit kupferrothem Reflex; in Wasser quillt sie auf und durch Wärme wird sie zersetzt: bei 100° verliert sie 16—18 p. c. an Gewicht (Wasser und Jodwasserstoffsäure); sie wird nicht mehr durch schwefligsaures Natron entfärbt und enthält Kohle: Bei 190° beträgt der Verlust 46 p. c., doch bewahrt das Product seine ursprüngliche Gestalt; es färbt sich rein schwarz und enthält nur noch 2 bis 3 p. c. Jod. Diese schwarze Substanz giebt mit Salpetersäure behandelt unter lebhafter Reaction ein Gemenge von Zuckersäure und Oxalsäure; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht giebt sie nur Spuren von Glykose; eine siedende ziemlich concentrirte Lösung von kaustischem Natron ist ohne Einwirkung. Die Flüssigkeit färbt sich kaum gelb. Wird die Jodstärke in den oberen Theil einer geschlossenen geneigten Glasröhre gebracht, damit sich die flüssigen Zersetzungsproducte in dem unteren abgekühlten Theile condensiren, und dann erhitzt, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung von Jodwasserstoff unter Entwickelung einer kleinen Menge Kohlensäure, doch beobachtet man nicht die Entwickelung von Joddämpfen. Mit Wasser in Röhren eingeschlossen und auf 100° erhitzt wird sie mehr oder weniger rasch zersetzt, je nach der angewandten Menge; eine kleine Quantität dissociirt sich einfach in Jod und Amylogen, der grössere Theil verwandelt sich in Glykose und Jodwasserstoffe. Wird in dieser Weise 1 Thl. Jodstärke mit 3 Thln. Wasser 60 Stunden lang erhitzt, so erhält man eine kaum gelblich gefärbte stark saure Lösung. Durch nascirenden Wasserstoff wird die Jodstärke unter Regeneration der Stärkesubstanz zersetzt und unter Anwendung schwacher Oxydationsmittel in der Kälte wieder regenerirt, selbst schon durch den Sauerstoff der Luft. Durch keine Lösungsmittel für Jod (Jodkalium, Benzol, Schwefelkohlenstoff etc.) wird der Jodstärke Jod entzogen, wenn solches sich nicht im Ueberschusse darin befindet. Nur Alkohol macht eine Ausnahme. Dagegen entziehen die erstgenannten Lösungsmittel das Jod bekanntlich der rothen Verbindung, welche es mit dem Dextrin α eingeht. Wird die Jodstärke mit Wasser ein Jahr lang in Berührung gelassen, so zersetzt es sich in geringem Grade; ein Theil wird löslich in Wasser, welches dann Dextrin α und Jodwasserstoff, nicht aber Glykose enthält; der unlösliche Theil hat immer noch dieselbe Zusammensetzung. Wenn man Jodstärke, die vorher mit 15—20 p. c. überschüssiger Stärke gemischt ist, trocknet, so zersetzt sie sich nicht mehr; ein darüber gehaltenes Stärkepapier wird nicht gebläut. In Wasser suspendirt und mit Diastase auf 40° erwärmt, entfärbt sich die Jodstärke allmälig und die Flüssigkeit wird schliesslich vollkommen farblos; sie enthält dann keine Spur von Stärke oder freiem Jod, sondern Jodwasserstoff, Glykose, Dextrin β und γ und ein lösliches jodirtes organisches Product, welches noch nicht isolirt werden konnte. Speichelferment bringt dieselbe Wirkung hervor. Der Geschmack dieser Producte ist fade und erinnert an den des Jods. Die Zusammensetzung der Jodstärke lässt sich nur durch Analyse des feuchten Productes bestimmen, weil es durch Austrocknen Jod in Form von Jodwasserstoffsäure verliert. Verschiedene Analysen haben übereinstimmend zu obiger Formel geführt: Durch Trocknen in der Kälte über Schwefelsäure verliert die Jodstärke 1,20 p. c. Jod. (C. r. **85.** 671.)

R. W. Atkinson, Ueber *Persulphocyansäure.* (J. Chem. Soc. **32.** II. 254; C.-Bl. 1877. 564.)

E. Hepp, Ueber eine *neue Bildungsweise von Hydrochinon*. Bringt man zu einer verdünnten wässerigen Lösung von Nitrosophenol in Natronlauge salzs. Hydroxylamin, und erwärmt gelinde, so entwickelt sich Stickstoff und aus der mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit kann man nun mit Aether ganz erhebliche Mengen von Hydrochinon, resp. Chinon ausziehen. Hierbei entsteht zuerst Diazophenol, welches sich dann in Stickstoff u. Hydrochinon spaltet:

$$\mathrm{C_6H_4(NO)OH + NH_2.OH = C_6H_4(ON)N{=}N.OH + H_2O.}$$
$$\mathrm{C_6H_4(OH)N{=}N.OH = C_6H_4(OH)_2 + N_2.}$$

(Ber. Chem. Ges. **10.** 1654.)

C. Liebermann, Ueber die *Formel des Chinhydrons*. Die Wöhler-Laurent'sche Formel des Chinhydrons; $\mathrm{C_{12}H_{10}O_4}$, wurde vor einigen Jahren von Wichelhaus in Folge seiner Untersuchung über das Phenochinon und ähnliche Verbindungen in die, fast gleiche procentische Zusammensetzung darbietende, $\mathrm{C_{18}H_{14}O_6}$, umgeändert. Des Vf's. Versuche entscheiden zu Gunsten der ersteren, nach welcher das Chinhydron als eine Verbindung von 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon ($\mathrm{C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2}$) erscheint. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1614.)

E. Hepp, Ueber *Azophenetol*. Dasselbe entsteht durch Reduction von Nitrophenetol in kalischer Lösung mittels Zinkstaub. Formel: $\mathrm{H_5C_2O{-}H_4C_6{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}OC_2H_5}$. Es bildet orangegelbe Blättchen, schmilzt bei 157°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol. Es entsteht auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Kalisalz des Azophenols (welches Jäger durch Erhitzen von Nitrosophenol mit Kalihydrat erhielt). Umgekehrt lässt sich aus Azophenetol wieder Azophenol darstellen, wenn man jenes mit Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 180° erhitzt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1652.)

Friedel, Crafts und **Ador**, *Synthese der Benzoësäure und des Benzophenons*. Aus den Untersuchungen Berthelot's u. anderer Chemiker folgt, dass die Reaction von Kohlenoxychlorid auf Benzol, welche durch die Gleichung

$$\mathrm{COCl_2 + C_6H_6 = C_6H_5COCl + HCl}$$

auszudrücken ist, unter keinen der bis jetzt bekannten experimentellen Bedingungen erfolgt. Friedel und Crafts haben andererseits erkannt, dass, wenn man Chloroxykohlensäureäther mit Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium mischt, ebenfalls kein Benzoylderivat entsteht. Die Vff. hofften zu einem günstigeren Resultate zu gelangen, indem sie Kohlenoxychlorid unter Mitwirkung von Chloraluminium auf Benzol einwirken liessen. Die Reaction erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur u. giebt nur eine sehr geringe Menge Nebenproducte. Indess ist das Hauptproduct nicht Benzoylchlorid, sondern Benzophenon. Es darf nicht überraschen, weil, wie Friedel und Crafts gezeigt haben, Benzoylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium miteinander gemischt, Benzophenon liefern. Um das zuerst entstehende Benzoylchlorid zu erhalten, ist es nöthig, einen Theil des Kohlenoxychlorides zu opfern, indem man die Reaction, lange bevor sie vollendet ist, unterbricht. Deshalb lässt sich auf diese Weise das Benzoylchlorid und darnach die Benzoës. nicht mit Vortheil darstellen, wohl aber das Benzophenon. — Kohlenoxychlorid wurde auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von Chlor auf Kohlenoxyd im Sonnenlichte dargestellt. Das überschüssige Chlor wurde beseitigt, indem man das Gas im Sonnenlichte in Benzol und dann über Zinkspähne leitete. Hierauf passirte es eine Reihe von Ballons, welche mit Benzol und Aluminiumchlorid beschickt waren. Die Versuche dauerten 6 bis 20 Stunden. Ein jeder Ballon, namentlich aber der erstere, enthielt dann Benzophenon in Lösung. Dasselbe lässt sich leicht isoliren, indem man durch Wasser das Chloraluminium löst und das Benzol nach dem Waschen mit Kalilauge abdestillirt. Das Benzophenon ist mit einer geringen Menge einer öligen Substanz gemischt, welche bei höherer Temperatur siedet und ein sauerstoffreicherer Körper, vielleicht $\mathrm{C_6H_5CO.C_6H_4.COC_6H_5}$ zu sein scheint. Das wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Benzophenon ist trotzdem noch nicht rein; es schmilzt bei einer 2—3° niederen Temperatur als das reine Product und zeigt bei der Analyse ein Minus von 1—2 p. c. Kohlenstoff. Nur durch wässerigen Alkohol, in welchem die ölige Substanz weniger löslich ist als das Benzophenon, gelang die Reinigung. Man setzte der alkoholischen Lösung des Benzophenons Wasser in kleinen Mengen zu und entfernte die ersten Niederschläge. Die letzten lieferten dann ein reines Product, welches bei 46° schmolz, bei 296,7 bis 297° siedete. Bei diesen Reactionen wurde nur eine Spur Benzoës. erhalten. In der Hoffnung davon mehr zu gewinnen wurde das Benzol mit einer bedeutend grösseren Menge Kohlenoxychlorid in Berührung gebracht, indem man es beim Einleiten des Gases abkühlte, wodurch es reichlichere Mengen des Gases absorbirt. Anfangs darf man die Temperatur nicht unter den Krystallisationspunkt des Benzols erniedrigen, aber in dem Maasse, als es sich mit Oxychlorid beladet, erniedrigt sich sein Schmelzpunkt und zuletzt kann man es in eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz bringen. Man kann eine Lösung des Oxychlorides in Benzol concentriren, indem man sie stark abkühlt, wodurch ein Theil des Lösungsmittels krystallisirt; dabei bleibt alles Oxychlorid in der Flüssigkeit gelöst. Die Absorption durch Toluol und Xylol vollzieht sich unter noch

günstigeren Bedingungen. Es ist leicht reines flüssiges Oxychlorid zu erhalten, wenn man sich zur Condensation eines Kohlenwasserstoffes von hohem Siedepunkte bedient und dann die Lösung destillirt, um das Oxychlorid in einer auf 0° abgekühlten Vorlage aufzufangen. 200 Grm. Benzol, welche 110 Grm. Kohlenoxychlorid gelöst enthielten, wurden successive mit 72 Grm. Chloraluminium versetzt. Die Reaction begann bei gewöhnlicher Temperatur und vollendete sich unter Entwickelung von Wärme. Hierbei entwich in regelmässigem Strome Chlorwasserstoff. Das Gefäss, in welchem die Reaction vor sich ging, wurde durch Wasser, in welches man von Zeit zu Zeit ein kleines Eisstück warf, abgekühlt, um so viel wie möglich zu verhüten, dass die Salzsäure Oxychlorid mit sich fortriss. Durch Abkühlen auf 0° wurde die Reaction unterbrochen. Dieselbe hatte 20 Stunden gedauert. Das Product wurde mit Wasser geschüttelt, die aufschwimmende Schicht mit Kali gewaschen und dann destillirt, um das Benzophenon zu isoliren. Man erhielt auf diese Weise 76 Grm. fast reines Benzophenon und 2 Grm. eines höher siedenden Productes. Von der Benzoësäure aber wurden nur Spuren gefunden. Die Ausbeute an Benzophenon war bei einem anderen Versuche, wo man das Benzol weniger mit Oxychlorid gesättigt hatte, relativ grösser. Lässt man die Reaction nicht vollständig zu Ende gehen, so erhält man bezüglich der Benzoës. ein günstigeres Resultat, obgleich auch unter diesen Umständen immer nur kleine Mengen auftreten. Man liess 45 Minuten lang 30 Grm. Aluminiumchlorid auf eine Flüssigkeit einwirken, welche man erhielt, indem man durch Krystallisation 115 Grm. Benzol aus einer Lösung von 25 Grm. Kohlenoxychlorid in 200 Grm. Benzol extrahirte. Darnach wurde Wasser zugesetzt. Das aufschwimmende Benzol besass, selbst nachdem es mit Wasser erhitzt war, den Geruch des Benzoylchlorides. Eine kleine Menge wurde mit Alkohol behandelt und gab den charakteristischen Geruch des Benzoësäureäthers. 0,55 Grm. Benzoësäure konnten aus der wässerigen Flüssigkeit und aus der Lösung erhalten werden, welche man durch Schütteln des Benzols mit Kalilauge erhielt. Sie schmolz bei 120,8°, destillirte bei 243—245° und ihr Silbersalz gab bei der Analyse die mit der Theorie übereinstimmenden Zahlen. Die Menge des zugleich mit entstandenen Benzols betrug etwa 12 Grm. Hieraus ergiebt sich, dass die wesentliche Bedingung, um Benzoësäure zu erhalten, darin besteht, die Reaction zu unterbrechen, bevor die ganze Menge des entstandenen Benzoylchlorides Zeit gehabt hat, auf das Benzol zu reagiren. Die allgemeine Reaction kann daher durch die Gleichungen:

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5COCl + HCl \text{ und}$$
$$C_6H_5COCl + C_6H_6 = C_6H_5,CO,C_6H_5 + HCl$$

ausgedrückt werden. Analoge Versuche wurden mit Toluol und Xylol ausgeführt. (C. r. **85**. 673; Ber. Chem. Ges. **10**. 1854.)

F. Fittica, Ueber einen *der vierten Nitrobenzoësäure* (127°) *entsprechenden Nitrobenzaldehyd*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1630.)

P. Ph. Bedson, Ueber *drei isomere Bromamidophenylessigsäuren*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1657.)

Ferd. Tiemann und **K. L. Reimer**, Ueber *o*- und *p*-*Aldehydosalicylsäure*, sowie *o*-*Aldehydoparaoxybenzoësäure* und die Umwandlung dieser Verbindungen in *Phenoldicarbonsäuren*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1562.)

O. Fischer, Ueber *Condensationsproducte tertiärer aromatischer Basen*. *Phtaleïn des Monobromdimethylanilins*. Das salzs. Salz desselben entsteht aus Monobromdimethylanilin und Phtalsäurechlorid. Es bildet stahlblaue Krystalle, ist in Alkohol, Holzgeist, Chloroform und Eisessig leicht, in Wasser schwer löslich; die alkoholische Lösung ist blauviolet, die in Chloroform rein blau. Die Formel ist $C_{24}H_{22}N_2O_2Br_2 + 2HCl$. — *Bittermandelöl* und *Dimethylanilin*. Beide reagiren unter Zusatz von Chlorzink nach der Gleichung:

$$C_7H_6O + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = H_2O + C_{23}H_{26}N_2,$$

wobei also eine sauerstofffreie Base entsteht. Diese bildet schön weisse mikroskopische Krystalle, deren Schmelzpunkt 92—93° ist; sie ist in Aether leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich, bildet ein gelbes krystallinisches Pikrat und ein Platindoppelchlorid, welches als weisser, an der Luft bald schmutziggrün werdender Niederschlag erscheint. — *Furfurol* und *Dimethylanilin*. Beide geben unter Mitwirkung von Chlorzink eine aus Alkohol schön krystallisirende, gewöhnlich etwas gefärbte Verbindung von basischen Eigenschaften, die jedoch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin rein weiss wird; Schmelzp. 70°. Die Reaction scheint folgende zu sein: $C_5H_4O_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = H_2O + C_{21}H_{24}N_2O$. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1623.)

A. Michael, Ueber die *Einwirkung des Broms auf Aethylphtalimid*. Diese geht mit der grössten Leichtigkeit von Statten und man erhält bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom das *Tribromäthylphtalimid* in Gestalt abgestumpfter Prismen, welche bei 186 bis 189° schmelzen, in heissem Wasser unlöslich, im mehrfachen Volum heissen Alkohols löslich sind. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1644.)

C. Liebermann und **H. Plath**, Ueber das *Pseudopurpurin*. Die Vff. haben Versuche angestellt, um sich zu vergewissern, ob das Pseudopurpurin wirklich die ihm neuerdings

von Rosenstiehl angewiesene Constitution einer Purpurincarbonsäure, $C_{14}H_4(OH)_2.O.COO_2H$, besitzt, und sind zu einer Bestätigung dieser Ansicht gelangt. Entscheidend hierfür ist der von Rosenstiehl und kurz darauf unabhängig auch von Plath angegebene Zerfall in Purpurin und Kohlensäure: $C_{15}H_8O_7 = C_{14}H_8O_5 + CO_2$, welche Reaction die Vff. nochmals controlirt haben und wobei sie zu denselben Resultaten gelangt sind wie Rosenstiehl. Die Vff. führen ferner noch folgende Umsetzungen an: Kocht man Pseudopurpurin kurze Zeit mit Kalilauge, so geht es vollständig in Purpurin über, das man durch Fällen mit Säure u. Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in den charakteristischen, Krystallwasser haltigen Nadeln, $C_{14}H_6O_5 + H_2O$, sogleich rein erhält. Versetzt man in kochendem Wasser suspendirtes Pseudopurpurin mit Brom, so erhält man unter starker Kohlensäureentwickelung sofort Monobrompurpurin, welches in hübschen rothen, bei 275° schmelzenden Nadeln krystallisirt: $C_{15}H_8O_7 + Br_2 = C_{14}H_7BrO_5 + CO_2 + HBr$.
(Ber. Chem. Ges. **10.** 1618.)

Marquis, Ueber die *Alkaloide des Delphinium staphisagria.* Forts. von S. 678. *Staphisagrin*, $C_{22}H_{33}NO_5$ (Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberjodid, Sulphat, Nitrat, Chlorhydrür und Acetat desselben); Zersetzungsproduct des Delphinins. (Pharm. Ztschr. für Russland **16.** 513.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

W. Leube, Ueber das *Vorkommen von Eiweiss im Harn von Gesunden.* Von 41 gesunden Soldaten zeigte bei zweien der Morgenharn, gekocht u. mit Salpetersäure versetzt, eine ganz schwache Trübung, welche die Biuret- und Millon'sche Reaction zeigte. Bei beiden Soldaten fand sich dann auch im Mittagsharn (nach einem 5stündigen Marsche) Eiweiss. Ausserdem fanden sich unter den 39 übrigen Soldaten bei 11 im Mittagsharn geringe Mengen Eiweiss. Von 8, bei denen noch am folgenden Tage darauf untersucht wurde, hatten 4 auch an diesem im Mittagsharn Spuren von Eiweiss. In 2 Fällen wurde die Menge zu 0,068 und 0,037 p. c. bestimmt. (Med. C.-Bl. **15.** 766.)

F. Tuczek, Ueber die *vom Menschen während des Kauens abgesonderten Speichelmengen.* Die vom Vf. angewendete Methode war folgende: eine Quantität der zu untersuchenden Speise von dem Volumen eines gewöhnlichen Bissens, deren Gehalt an Trockensubstanz bekannt ist, wird gekaut und wenn sie schluckfähig erscheint, ausgespuckt, gewogen, getrocknet. Aus dem Trockenrückstande berechnet sich die Menge der eingeführten Nahrung; zieht man diesen Werth von dem ersteren ab, so erhält man die Quantität Speichel, welche der Bissen aufgenommen hatte. Die Speisen (an Zahl 33) wurden in zubereiteter Form verwendet, Fleisch ohne Fett und Brühe gewählt. Die Menge des abgesonderten Speichels ist am grössten bei sehr wasserarmen Speisen, z. B. Brodrinde: sie beträgt hier etwas mehr, als das Gewicht der feuchten Substanz selbst; es folgen verschiedene Gebäcke, Eierspeisen, hart gesottene Eier, Kartoffeln etc. Unter Zugrundelegung der so erhaltenen Zahlen berechnet Vf. die pro Tag abgesonderte Menge Speichel, indem er sich, was die Nahrung und ihre Zusammensetzung betrifft, auf frühere Ermittelungen von Pettenkofer und Voit, sowie von Forster stützt, bei erwachsenen Männern bei ausschliesslicher Ernährung mit Schwarzbrod zu 545 Grm., Weissbrod 698, stickstofffreie Kost (aus Stärke, Fett, Zucker bestehend) 500, viel Brod und Kartoffeln 659, gemischte Kost 476, eiweissreiche Kost 773, gemischte Kost 473 und 459; gemischte Kost bei einem alten Manne 372; alten Frau 228; Kind $2^1/_2$ Jahr alt 126. Vergleicht man mit dieser Secretion das Gewicht der Speicheldrüsen (ca. 66 Grm.), so secerniren 100 Grm. Drüse beim Kauen in einer Stunde 1300 Grm. Speichel; gegenüber den anderen Drüsen des Körpers eine sehr grosse Leistung. (Ztschr. f. Biol. **12.** 534; Med. C.-Bl. **15.** 764.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Welsky, Ueber *Hornquecksilber* von el Doctor in Mexiko. (Berl. Monatsb. 1877. 461.)

Em. Pfeiffer, Ueber *Bischofit*, ein neues Mineral des Stassfurter Salzlagers nebst Bemerkungen über *Bildung der Salzlager.* Dieses Mineral ist zuerst von C. Ochsenius beschrieben und benannt worden (Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze unter specieller Berücksichtigung der Flötze von Douglashall in der Egeln'schen Mulde. Halle 1877.). Seine Zusammensetzung ist nach einer von G. König ausgeführten Analyse im Mittel 11,86 Mg, 35,04 Cl und 53,10 H_2O, wonach ihm die Formel $MgCl_2 + 6H_2O$ zukommen würde. Vf. ist ebenfalls in den Besitz einer Probe dieses Minerales gelangt und theilt die Beobachtungen, die er daran gemacht hat, mit. (Arch. Pharm. [3] **11.** 296.)

L. Smith, Beschreibung der *Meteoriten von Rochester, Warrenton und Cynthiana*, welche am 21. Decbr. 1876 und 3. u. 23. Jan. 1877 gefallen sind. (C. r. **85.** 678.)

Ueber Thermometer und Pyrometer,

von

Ferd. Fischer.

Ohne Frage würde es von der grössten Bedeutung für die Technik sein, wenn es gelänge, die Temperaturen über 350° ebenso einfach und sicher zu bestimmen, als es mittels der Quecksilberthermometer für niedere Temperaturen der Fall ist. Die bisher gemachten zahlreichen Vorschläge suchen diese Aufgabe zu lösen mittels folgender Erscheinungen:

1. Aenderung des Volums.
2. Aenderung des Aggregatzustandes.
3. Dissociation.
4. Optische u. akustische Erscheinungen.
5. Elektrische Erscheinungen.
6. Vertheilung der Wärme.

1. Aenderung des Volums. Bereits im Jahre 1782 (Philosophical Transactions, **72.** 305, **74.** 370. Göttinger Magazin von Forster und Lichtenberg, **3.** 313) setzte Wedgwood (Polyt. Journ. 1824. **15.** 230) Thon in Kugel-, Cylinder- oder Würfelform der zu messenden Hitze aus und berechnete die Temperatur aus dem Schwinden desselben. Sein Nullpunkt war bei 1000° F. (538 C.), die höchste von ihm erreichte Temperatur 160° seines Pyrometers, angeblich 20848° F. oder 11562° C. Man machte jedoch, als andere Pyrometer bekannt wurden, bald die Beobachtung, dass diese Temperaturbestimmungen völlig unzuverlässig sind (l. c. 1828, **29.** 75.)

Besonders häufig hat man die Ausdehnung fester Körper zur Bestimmung hoher Temperaturen benutzt. Bei einigen Apparaten wird die Ausdehnung einer Metallstange durch Zahnräder oder Hebel (einen sehr empfindlichen Apparat zur Bestimmung der Ausdehnung der Metalle mittels Hebelübersetzung hat neuerdings Glatzel angegeben, Pogg. Ann. 1877. **160.** 497) auf einen Zeiger übertragen, die Scala vorher berechnet oder durch Vergleich mit einem anderen Pyrometer empirisch bestimmt (l. c. 1828. **27.** 272)*. William (l. c. 1862. **166.** 44) befestigte in dem Raume, dessen Temperatur bestimmt werden sollte, eine Metallstange, deren freies Ende aus der Ofenwand herausragte und auf einen Hebel wirkte, dessen Bewegung auf einen mittels Uhrwerk vorübergezogenen Papierstreifen selbstthätig aufgezeichnet wurde.

Daniell (l. c. 1828. **29.** 416; 1832. **43.** 189; **46.** 174. 241) verwendete in entsprechender Weise einen starken Platindraht, der in einer Röhre aus Graphit mit Thon eingeschlossen war, Guyton-Morveau (Annal. de chimie **45.** 276) (l. c. 1803) Platin in Porcellan, Bussius (l. c. 1862. **164.** 107) eine in Chamotte eingeschlossene Metallstange. (Vielleicht gehört hierher auch das Pyrometer von Erpenbeck in Würzburg [l. c. 1831. **39.** 156], dessen Broschüre nach gef. Mittheilung des Hrn. Dr. A. Poppe selbst in Würzburg nicht bekannt ist.)

Andere berechnen die Temperaturen aus der Differenz der Ausdehnung zweier verschiedener Metalle**. So verwendet Petersen (Gehler's physikal. Wörterbuch,

---

*Derartige Vorrichtungen wurden bereits von Muschenbroek (1731), Ellicot (1736), Bouguer (1745) u. A. zur Messung der Ausdehnung der Metalle benutzt, während Mortimer (1746) das erste derartige Metallthermometer herstellte. Vgl. Fischer: Physikalisches Wörterbuch (Göttingen 1798), **4.** 52; **5.** 105.

Den Unterschied in der Ausdehnung zweier Metalle scheint zuerst Borda benutzt zu haben (Biot: Traité de physique, 1816. l. 159; l. c. 1824. **13. 252), während Felter in Braunschweig das erste derartige Thermometer mit zwei Stäben aus Eisen und Messing hergestellt hat (Gothaisches Magazin für das Neueste aus der Physik **4.** 89).

7. II. 994) einen in ein eisernes Rohr eingeschlossenen Platindraht, GIBBON (l. c. 1838. **68.** 436) zwei Stäbe aus Eisen u. Kupfer, deren Ausdehnung auf einen Hebel übertragen wurde. OECHSLE (l. c. 1861. **160.** 112) befestigte in einem eisernen Rohre einen massiven Kupferdraht, dessen freies Ende mittels Hebel und Zahnrad auf einen Zeiger wirkte. Später (l. c. 1870. **196.** 218) verwendete er statt des Kupferdrahtes eine Messingröhre. Aehnlich ist das Pyrometer von GAUNTLETT (l. c. 1857. **144.** 26; 1861. **160.** 393), welches von DESBORDES (l. c. 1860. **157.** 279) verbessert wurde, sowie das von BOCK (l. c. 1870. **195.** 312) und von LION und GUICHARD (l. c. 1876. **220.** 37).

A. WEINHOLD (Programm der höheren Gewerbeschule zu Chemnitz, Ostern 1873. 25 u. l. c. 1873. **208.** 125) zeigt, dass die Pyrometer von GAUNTLETT u. BOCK völlig unbrauchbare Resultate geben.

WRENCK (l. c. 1831. **41.** 102) verbindet bei seinem dosenförmigen Taschenthermometer für niedere Temperaturen zwei offene Ringe von Stahl und Messing mit einander; HIPP (l. c. 1863. **168.** 241) verwendet für sein selbstregistrirendes Thermometer ebenfalls Stahl u. Messing, HESELER (l. c. 1875. **216.** 398) u. STEINHAUSER (l. c. 1876. **221.** 527) Zink und Stahl, JURGENSEN (l. c. 1836. **62.** 486. 1841. **82.** 75) schlug vor, einen genauen Chronometer mit entsprechendem Compensationspendel zu Temperaturbestimmungen zu benutzen.

BREGUET (l. c. 1824. **13.** 250. 1860. **156.** 26) verwendet zu Temperaturbestimmungen Spiralen aus zwei aufeinander gelötheten Metallstreifen. CLEMENT (l. c. 1843. **88.** 241) nimmt zu seinem Pyrometer eine kurze Spirale aus Platin u. Silber, OECHSLE (l. c. 1836. **60.** 191) verwendet Spiralen aus Eisen und Messing, später ebenfalls aus Platin und Silber.

Schon PRINCEPS (l. c. 1828. **28.** 421) fand, dass diese Pyrometer nicht zuverlässig sind, da die beiden Metalle allmälig eine Legirung bilden, und WEINHOLD (l. c. 1873. **208.** 125) zeigt, dass das Spiralpyrometer von OECHSLE völlig unbrauchbar ist.* Hiernach ist kaum Hoffnung vorhanden, dass sich überhaupt ein gutes Metallpyrometer herstellen lässt.

Die Ausdehnung flüssiger Körper, namentlich des Quecksilbers, wird bekanntlich vorwiegend zur Bestimmung von Temperaturen bis 300° verwendet.** Um das Quecksilberthermometer auch für Temperaturen bis 450° verwenden zu können, schlägt PERSON (Compt. rend. 1844. **19.** 758) vor, über dem Quecksilber Luft von 4 At. Druck einzuschliessen. ACHARD (Ann. chim. phys. III. **68.** 52) will Metalllegirungen in Porcellangefässen von der Form gewöhnlicher Quecksilberthermometer benutzen. Von anderer Seite (l. c. 1829. **32.** 355) wurde vorgeschlagen, in einer Kugelröhre aus Porcellan eine Legirung von Kupfer mit Zinn, die nach dem Wedgwood'schen Pyrometer bei 0° schmilzt, der zu messenden Temperatur auszusetzen; die Ausdehnung derselben wurde mittels einer in der Röhre luftdicht beweglichen Platinscheibe auf einen Zeiger übertragen. Der Apparat ist offenbar unbrauchbar.

Bei den Apparaten, welche die Ausdehnung der atmosphärischen Luft zu

---

*Auch die Thermometer aus Hartgummi mit einem Elfenbeinstreifen (l. c. 1873. **210.** 444), aus Gummi mit Messing (l. c. **215.** 187) oder Eisen (Wochenschrift des Ver. deutscher Ingenieure 1877. 187) sind nicht zuverlässig, da nach raschem Temperaturwechsel die Ausdehnung des Hartgummis sehr unregelmässig wird.

Die Veränderlichkeit des Nullpunktes an Quecksilberthermometern ist schon seit langer Zeit bekannt. Vgl. l. c. 1828. **9. 135; **10.** 372. 374. 1824. **14.** 132. 1837. **65.** 236. Jahresber. d. Chem. 1873. 52. 1874 62. Sonstige Angaben über Quecksilberthermometer vgl. l. c. 1821. **6.** 236. 1826. **22.** 171. 1828. **28.** 485. 1832. **43.** 314; **45.** 157. 1833. **50.** 398. 1835. **58.** 480. 1836. **60.** 154; **61.** 317. 1837. **65.** 154. 1838. **69.** 213. 1841. **79.** 397. 1846. **99.** 38. 1847. **104.** 75. 1850. **117.** 86. 1851. **122.** 317. 1853. **128.** 461. 1865. **175.** 389. 1868. **188.** 500. 1869. **192.** 202. 1872. **206.** 240. 1874. **211.** 159; **213.** 390. Ueber die Geschichte der Thermometer vergl. namentlich FISCHER: Physik. Wörterbuch (Göttingen 1804), **5.** 46 bis 110.

Temperaturmessungen verwenden, wird entweder die scheinbare Ausdehnung der Luft direct gemessen, oder aber aus der Druckveränderung berechnet. REGNAULT (l. c. 1861. **162.** 364) bestimmte ausserdem durch Verbrennung mittels Kupferoxyd die Menge des in einem Porcellan- oder Eisenrohre befindlichen Wasserstoffes bei 0° und der zu untersuchenden Hitze und berechnete die Temperatur aus der Differenz. SCHINZ (l. c. 1865. **177.** 94) hebt bereits die geringe Zuverlässigkeit dieses Verfahrens hervor.

Die scheinbare Ausdehnung der Luft bei unverändertem Drucke wird dadurch bestimmt, dass man eine mit Capillarrohr versehene Hohlkugel der zu messenden Temperatur aussetzt und dann in Wasser oder Quecksilber taucht; die Menge der eingedrungenen Flüssigkeit ist gleich der verdrängten Luft (POGGEND. Ann. 1856. **97.** 489. WÜLLNER: Lehre von der Wärme, 2. Aufl. 22. GEHLER's physikalisches Wörterbuch, 2. Aufl. **7.** Artikel Pyrometer). REGNAULT (l. c. 1861. **162.** 362) verwendet in gleicher Weise mit Quecksilberdampf gefüllte Cylinder aus Eisen, Platin oder Porcellan, DEVILLE u. TROOST (Annal. de chim. phys. III. **68.** 257) Joddampf. Bei dem Gewichtsthermometer von DAVY (l. c. 1832. **46.** 249) wird durch die sich ausdehnende Luft Quecksilber verdrängt, so dass der Apparat entsprechend leichter wird. POUILLET (l. c. 1837. **63.** 220) construirte ein Luftthermometer mit Platingefäss; die Temperatur wurde aus der Luftmenge berechnet, welche in ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr überging. Nach REGNAULT (l. c. 1850. **117.** 84) und SCHINZ (l. c. 1865. **177.** 99) ist dieses Verfahren für hohe Temperaturen nicht empfindlich. PENOT (l. c. 1831. **40.** 93), GAY-LUSSAC (l. c. 1833. **48.** 347) und EYK (l. c. 1862. **166.** 28) gaben Luftthermometer für niedere Temperaturen mit verschiebbarem Quecksilberindex an.

Zuverlässiger als diese Methoden ist die Bestimmung der durch die Temperaturerhöhung bewirkten Ausdehnung der Luft aus den Druckveränderungen. MAGNUS (POGG. Ann. 1842. **55.** 9), REGNAULT (l. c. 1850. **117.** 84; 1870. **195.** 58), BERTHELOT (l. c. 1868. **188.** 257; 1869. **191.** 455), JOLLY (WÜLLNER, Lehre von der Wärme, 2. Aufl. 83—109) und HALLAUER (l. c. 1875. **215.** 516) wenden offene Quecksilbermanometer an, CODAZZA (l. c. 1873. **210.** 255) ein geschlossenes Manometer und ZABEL (l. c. 1870. **195.** 236) überträgt die Spannung auf ein Federmanometer. REGNAULT u. MAGNUS nahmen die Luftbehälter aus Glas, BERTHELOT aus Glas und Porcellan, später aus Silber; HALLAUER verwendet ein mit Stickstoff gefülltes Kupfergefäss. Wegen der Durchlässigkeit glühender Metalle für Gase sind Behälter aus Metall verwerflich und solche aus Glas und für hohe Temperaturen aus Porcellan, wie sie auch WEINHOLD bei seinen erwähnten Versuchen gebrauchte, vorzuziehen.

Die Temperaturangaben dieser letzteren Apparate gelten allgemein als die zuverlässigsten, ja die einzig richtigen, auf welche alle anderen corrigirt werden müssen. DEVILLE (l. c. 1872. **204.** 34) warnt jedoch davor, zu grosses Vertrauen auf die Genauigkeit dieser Bestimmungen hoher Temperaturen zu setzen, da noch keineswegs feststehe, dass sich die Gase gleichmässig ausdehnen, zusammengesetzte Gase, z. B. die Kohlensäure, aber selbst schon bei Rothgluth Dissociationserscheinungen zeigen. Dabei ist zu bemerken, dass Gase durch das wohl immer angewendete Chlorcalcium nicht vollständig getrocknet werden (l. c. 1876. **221.** 93), und dass die Kohlensäure nicht entfernt wird. AMAGAT (Compt. rend. 1872. **75.** 479) fand zwar, dass die Ausdehnung der atmosphärischen Luft bei 2 At. Druck und hohen Temperaturen dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze nahe stehe; MENDELEJEW u. KIRPITSCHEW (Ber. der Deutschen Chem. Ges. 1874. 486) zeigen aber neuerdings, dass dieses Gesetz ebenso wenig anwendbar ist für Luft bei geringem wie bei hohem Drucke. Berücksichtigt man ferner, dass, da die Ausdehnung des Glases schon zwischen 0 bis 100° nicht gleichmässig ist (l. c. 1870. **195.** 57), die Volumvergrösserung von Glas und

Porcellan bei hohen Temperaturen auch nicht regelmässig sein wird, so können selbst die Temperaturbestimmungen mittels der Luftpyrometer wohl keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, wenn auch zugegeben werden muss, dass bei sorgfältigster Ausführung diese Fehler geringer sind als bei den übrigen bis jetzt bekannten Pyrometern. Für technische Zwecke ist die Anwendung des Luftpyrometers für gewöhnlich völlig ausgeschlossen.

2. Aenderung des Aggregatzustandes. Schon PRINCEPS (l. c. 1828. **28.** 421) bestimmte hohe Temperaturen mittels Legirungen aus Silber, Gold und Platin, deren Schmelzpunkt vorher festgestellt war. Gebrüder APPOLT* verwenden Zinn-Kupferlegirungen, deren Schmelzpunkte mittels einer Eisenplatte calorimetrisch bestimmt waren. Von diesen Legirungen werden erbsengrosse Stücke mittels einer Eisenstange, welche am vorderen Ende halbkugelförmige Vertiefungen hat, der zu messenden Temperatur ausgesetzt; der Schmelzpunkt der am schwersten schmelzbaren Legirung, welche hierbei geflossen ist, giebt die gesuchte Temperatur. F. HEEREN (l. c. 1861. **161.** 105) hängt einen zweiarmigen Löffel aus feuerfestem Thone mit je 3 Grm. einer Legirung aus Silber und Platin in den Feuerraum. M. HEEREN (Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, 1876. 314) schlägt vor, über einen Eisendorn ringförmige Schalen aus Gusseisen zu stecken, deren eine den Deckel der anderen bildet, während die obere Schale besonders zugedeckt ist. In jede Schale wird der Ring einer Metalllegirung gelegt, deren Schmelzpunkte z. B. 20° auseinander liegen; dieselben sind auf dem Boden der betreffenden Schale in vertieften Zahlen angegeben. Auf den Scheiben, welche bei der zu messenden Temperatur geschmolzen sind, findet man daher nach dem Erkalten diese Zahl abgedrückt; da die obere Seite glatt bleibt, so werden die Scheiben für jeden folgenden Versuch einfach umgekehrt. Für manche Zwecke ist diese Art der Temperaturbestimmung ohne Frage sehr praktisch.**

3. Dissociation. LAMY (l. c. 1869. **194.** 209; **195.** 525) verwendet die von DEBRAY (Compt. rend. 1867. **64.** 603; Jahresber. der Chem. 1867. 85) untersuchte Dissociation des kohlensauren Calciums zu seinem Pyrometer, indem er aus der Spannung der Kohlensäure aus dem in einem Porcellanrohre der zu messenden Hitze ausgesetzten Marmor die Temperatur berechnet. WEINHOLD (l. c. 1873. **208.** 126) zeigt, dass dasselbe völlig unbrauchbar ist.

4. Optische und akustische Erscheinungen. Bekanntlich giebt es eine Anzahl Körper, welche beim Erhitzen dauernd oder vorübergehend dunkler werden. HESS (l. c. 1875. **218.** 183) empfiehlt für niedere Temperaturen Jodkupferquecksilber. Ob für höhere Temperaturen in gleicher Weise in einzelnen Fällen Eisenoxyd, Zinnober, Quecksilberoxyd und andere Stoffe, die beim Erhitzen ihre Farbe ändern, zu Temperaturbestimmungen verwendet werden können, ist erst durch Versuche festzustellen. Die Anlauffarben des Stahles, welche ebenfalls zur Bestimmung hoher Temperaturen verwendet wurden, sind nicht nur abhängig von der Höhe der Temperatur, sondern auch von der Dauer der Erhitzung, können daher höchstens annähernd richtige Resultate geben.

---

*Mittheilungen des Gewerbev. für Hannover, 1855. 346. Sie geben u. A. folgende Temperaturen an:

1	Thl.	Zinn und	4	Thle.	Kupfer	schmelzen bei	1050°
1	„	„	5	„	„	„	1100
1	„	„	6	„	„	„	1130
1	„	„	8	„	„	„	1160
1	„	„	12	„	„	„	1230
1	„	„	20	„	„	„	1300.

RIEMSDYK hat neuerdings folgende Schmelzp. gefunden: Kupfer = 1330°, Gold = 1240°, Silber = 1040°, Zink = 420°, Blei = 326°, Cadmium = 320°, Wismuth = 268,3° und Zinn = 228,5°. (Chem. N. **20. 32. Jahresber. d. Chem. 1869. 993.)

Becquerel (Compt. rend. 1862. **55.** 826) bestimmt die Temperaturen thermoelektrisch, die von dem erhitzten Körper ausgestrahlten Lichtmengen mittels eines Polarisationsphotometers und drückt die Beziehung beider Grössen durch eine Exponentialformel aus zur Berechnung der Temperaturen, die für sein Thermoelement Platin-Palladium zu hoch sind. Weinhold (Progr. d. Gewerbesch. zu Chemnitz 1873. 7) wendet dagegen ein, dass Becquerel die als einfarbig betrachteten Lichtarten mittels farbiger Gläser erhalten hat, so dass seine Formeln nur für die von ihm gebrauchten Gläser Geltung haben können. Nach C. Decharme (Jahresb. d. Chem. 1875. 49) hängen die auch von Pouillet zur Temperaturbestimmung vorgeschlagenen Glühfarben der Metalle, namentlich des Platins, von der Dicke und der Anordnung des betreffenden Metallfadens ab.

Dewar und Gladstone (Chem. News 1873. **28.** 174) haben Versuche gemacht, hohe Hitzegrade durch die Aenderung des Spectrums bei steigender Temperatur zu bestimmen; doch stellten sich ihnen bis jetzt unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen.

Cagniard-Latour u. Demonferrand (Compt. rend. 1836. **4.** 28) berechnen die Temperatur aus der Aenderung der Tonhöhe einer Flötenpfeife. Auch Meyer (Pogg. Ann. 1873. **148.** 287) berechnet bei seinem akustischen Pyrometer die Temperatur aus den durch die Erwärmung bewirkten Abweichungen in der Anzahl von Wellenlängen von in Röhren eingeschlossener Luft. J. Chautard (Pogg. Ann. 1874. **153.** 158; Compt. rend. 1874. **78.** 128) hat dieses Pyrometer vereinfacht, bezweifelt aber selbst die praktische Brauchbarkeit desselben.

5. Elektrische Erscheinungen. Pouillet (l. c. 1837. **63.** 221) berechnet die Temperaturen aus der Stromstärke eines thermo-elektrischen Elementes von Eisen und Platin. Solly (Phil. Magaz. II. **19.** 391) verwendet ein solches von Eisen und Kupfer, Becquerel, wie bereits erwähnt, Platin und Palladium. Schinz (l. c. 1865. **177.** 85; 1866. **179.** 436) zeigt, dass man mit dem Apparate von Becquerel völlig falsche Angaben erhält; er verwendet daher wieder Eisen und Platin. Nach den früheren Versuchen von Regnault (Relat. des exp. Mém. de l'Acad. **21.** 246) giebt jedoch ein Eisen-Platinelement unzuverlässige Resultate (vielleicht gehört hierher auch das Pyrometer von Wurm, l. c. 1847. **106.** 152).

Empfehlenswerth ist dagegen das elektrische Pyrometer von Siemens (l. c. 1869. **193.** 516; 1870. **198.** 258. 394; 1871. **201.** 41; 1873. **209.** 419; 1875. **217.** 291), welcher bekanntlich den mit der Temperatur wachsenden Leitungswiderstand eines Platindrahtes verwendet. Wie bereits früher (l. c. 1876. **221.** 468) erwähnt, sollte bei Anwendung desselben nur der untere Theil des Eisenrohres der zu messenden Temperatur ausgesetzt werden.

Williamsen (l. c. 1873. **210.** 186) und Forster (Chem. News **30.** 138.) haben bereits beobachtet, dass bei diesem Pyrometer mit Eisenhülle nach anhaltendem Glühen der Widerstand des Platindrahtes zunimmt. Ich kann diese Angabe nur bestätigen; auch bei dem von mir seit einem Jahre zur Bestimmung der Temperaturen von 600 bis 1100° benutzten Pyrometer hat der Leitungswiderstand, wenn auch nur wenig, zugenommen. Es ist daher erforderlich, den Widerstand von Zeit zu Zeit genau zu bestimmen und bei der Verwendung des Apparates die erforderlichen Correctionen anzubringen, wenn man nicht etwa das sehr theure Pyrometer mit Platinhülle (l. c. 1875. **217.** 294) vorzieht.

6. Vertheilung der Wärme. Zur Bestimmung hoher Temperaturen hat man mehrfach versucht, die Wärme durch Leitung oder Strahlung so weit zu vermindern, dass sie mittels eines Quecksilberthermometers bestimmt werden kann, oder aber den erhitzten Körper durch einen anderen entsprechend abzukühlen.

Jourdes (l. c. 1860. **157.** 151) setzt das Ende einer Eisenstange der zu messenden Hitze aus und bestimmt mittels eines gewöhnlichen Thermometers die Temperatur von Oel oder Quecksilber, welche in die Höhlung des anderen Endes gebracht

sind. Schinz (l. c. 1862. **163.** 321) suchte aus der Temperatur der äusseren Fläche der Ofenwand die im Innern des Ofens herrschende Hitze zu berechnen, überzeugte sich aber später (l. c. 1865. **177.** 85), dass wegen der ungleichen Wärmeleitungsfähigkeit des Mauerwerkes auf diese Weise keine brauchbaren Resultate zu erlangen sind. Main (l. c. 1876. **221.** 117) umgiebt ein Quecksilberthermometer mit Asbest und berechnet aus den so erhaltenen Angaben die Temperatur heisser Gebläseluft, nachdem er für jeden Apparat die Wärmeleitungsfähigkeit der Asbestumhüllung festgestellt hat.

Sweeny (Pogg. Ann. 1828. **14.** 531) berechnet die Temperatur eines Ofens aus der strahlenden Wärme desselben, welche er mittels eines Hohlspiegels auf die Kugel eines Quecksilberthermometers concentrirt. Irgendwie zuverlässige Resultate sind hierdurch nicht zu erreichen.

Hobson (l. c. 1876. **222.** 46) erniedrigt die Temperatur des heissen Gebläsewindes durch Vermischen mit einer bestimmten Menge kalter Luft, so dass er die Temperatur des Gemisches mittels Quecksilberthermometer finden kann. Besser ist das auf gleichem Principe beruhende Pyrometer von Bradbury (l. c. 1877. **223.** 620.)

Besonders häufig sind hohe Temperaturen dadurch bestimmt worden, dass man die von einem festen Körper aufgenommene Wärme, welcher auf die zu messende Temperatur erhitzt war, durch Eintauchen auf eine grössere Menge Flüssigkeit vertheilte. Coulomb (Pogg. Ann. 1828. **14.** 530) bestimmte so die zum Härten von Stahl angewendete Hitze, Clement-Desormes (l. c. 1829. **33.** 145) mittels einer in Wasser getauchten Eisenplatte die Temperatur der aus dem Schornsteine entweichenden Gase. Auch Gay-Lussac (l. c. 1837. **63.** 285) empfahl, Metallringe der zu messenden Hitze auszusetzen und aus der Temperaturzunahme des durch Einlegen derselben erwärmten Wassers dieselbe zu berechnen. Pouillet (l. c. 1837. **63.** 219) bestimmte gleichzeitig hohe Temperaturen mittels einer 178 Grm. schweren Platinkugel und Wasser.

Miller (l. c. 1848. **108.** 115) kühlt den erhitzten Platincylinder in Quecksilber — ein Verfahren, welches L. Schwartz bereits im J. 1826 anwendete und von dem Schubarth (l. c. 1848. **110.** 32) zeigt, dass es ungenau ist.

Wilson (l. c. 1852. **125.** 432) verwendet wieder Wasser mit Platin oder kleinen Thonstücken. Auch Schinz (Wärmemesskunst, 1858. 53) bespricht die Bestimmung hoher Temperaturen mittels Platinkugel und Wasser. Ein diesem ähnliches Pyrometer hat sich Bystrom (Mechanics' Journal II. **8.** 15) im Jahre 1862 in England patentiren lassen. Siemens (l. c. 1860. **158.** 108) nimmt als Calorimeter ein Kupfergefäss mit 1 Pinte (568 C.-C.) Wasser und einen Kupfercylinder, dessen Wärmecapacität genau $^1/_{50}$ von dem des mit Wasser gefüllten Calorimeters beträgt, so dass die Temperaturzunahme desselben, mit 50 multiplicirt, die zu messende Hitze angiebt.

J. Salleron (Scientific American, Juli 1875. 50) füllt in das Calorimeter 500 C.-C. Wasser, wirft einen auf die messende Wärme erhitzten 100 Grm. schweren Kupfercylinder hinein und rührt um. Die Temperatur berechnet er mittels der Formel $T = 50\ (t' - t) + t'$. Hat z. B. vor dem Einsenken des Kupfercylinders das Wasser im Calorimeter die Temperatur $t = 15^0$, nach Beendigung des Versuches $t' = 25^0$, so ist die gesuchte Temperatur $T = 50\ (25 - 15) + 25 = 525^0$. Da hier und bei dem Pyrometer von Siemens keine Rücksicht genommen ist auf die bei höherer Temperatur voraussichtlich zunehmende spec. Wärme des Kupfers, so sind die mit diesen Pyrometern erhaltenen Resultate wohl nicht ganz genau.

Weinhold zeigt in seiner mehrfach erwähnten Arbeit (S. 32), dass sich beim Platin eine Zunahme der mittleren spec. Wärme bis gegen 250^0 zeigt; dann nimmt dieselbe ab, später wieder zu. Die spec. Wärme des Schmiedeeisens wächst dagegen mit der Temperatur so regelmässig, dass sie die Anwendung einer Interpolations-

formel zulässt. Die wahre spec. Wärme des Schmiedeeisens bei der Temperatur t ist hiernach: $c_t = c_0 + \alpha t + \beta t^2$, die mittlere spec. Wärme zwischen t_1 und t_2:

$$\frac{W}{t_2 - t_1} = c_0 + \frac{\alpha}{2}(t_2 + t_1) + \frac{\beta}{3}\,\frac{t_2^2 + t_1^2 + (t_2 + t_1)^2}{2}.$$

Die Constanten sind $c_0 = 0{,}105907$; $\alpha = 0{,}00006538$ und $\beta = 0{,}00000066477$.

Schneider (Ztschr. des V. deutscher Ingenieure 1875. 16) bedient sich dieser Formel zur Bestimmung hoher Temperaturen mittels einer schmiedeeisernen Kugel. Er hat zu diesem Zwecke eine Anzahl von Tabellen berechnet, welche S. 767 verkürzt wiedergegeben sind. Dieselben enthalten die von 1 Kil. Schmiedeeisen abzugebende Wärmemenge, wenn dasselbe von der Temperatur T auf t_1 abgekühlt wird, also den Werth $c_m (T - t_1) = \frac{(G_s + W)(t_1 - t_0)}{P}$. Soll z. B. die Temperatur T bestimmt werden, und hat man eine schmiedeeiserne Kugel vom Gewichte $P = 14{,}352$ Grm. auf dieselbe Temperatur erwärmt, und findet man, nachdem die Kugel im Calorimeter, dessen Wasserwerth 23,6 Grm. und welches 1020,4 Grm. Wasser von $t_0 = 16{,}4^0$ enthält, eine Endtemperatur $t_1 = 18{,}8^0$, so ergiebt sich die Temperatur T aus der Gleichung

$$T - t_1 = \frac{(G_s + W)(t_1 - t_0)}{c_m P} = \frac{1044 \times 2{,}4}{14{,}352 c_m},$$

in welcher c_m die mittlere spec. Wärme des Schmiedeeisens innerhalb der Temperaturen T und t_1, also eine Function der noch unbekannten Temperatur T ist. Statt für c_m den oben angegebenen Werth in die Gleichung einzusetzen, deren Lösung sehr zeitraubend wäre, findet man leicht

$$c_m (T - t_1) = \frac{1044 \times 2{,}4}{14{,}352} = 174{,}58 \text{ Cmtr.}$$

Für t_1 ist die Differenz für $0{,}1^0$ zwischen 10 bis 20^0 0,0107, 20 bis $30^0 = 0{,}0108$, 30 bis $40^0 = 0{,}0108$, somit $c_m (T - 19) = 174{,}601$ Cal. In der Horizontalreihe für $t_1 = 19$ findet man für den zunächst kleineren Werth 170,87 die Temperatur 1050^0. Mit Hülfe der unten angegebenen Differenzwerthe für 1^0 von T ergiebt sich für 174,60—170,87 der Zuschlag 3,73 : 0,253 = 15, also eine Gesammttemperatur von 1065^0.

Die Differenzwerthe für $T = 1^0$ betragen für

300 bis	350^0	= 0,1342	700 bis	750^0	= 0,1883
350	400	= 0,1398	750	800	= 0,1965
400	450	= 0,1457	800	850	= 0,2051
450	500	= 0,1520	850	900	= 0,2140
500	550	= 0,1586	900	950	= 0,2233
550	600	= 0,1655	950	1000	= 0,2329
600	650	= 0,1728	1000	1050	= 0,2428
650	700	= 0,1803	1050	1100	= 0,2530.

Die von Weinhold und von Schneider angegebenen Calorimeter sind etwas schwerfällig; ich habe mir daher einen einfachen Apparat herstellen lassen, welcher folgendermaassen construirt ist. Ein 145 Mmtr. hoher und 50 Mmtr. weiter Cylinder aus dünnstem Kupferbleche ist in eine Holzbüchse eingesetzt, welche mit einem bequemen Handgriffe versehen ist. Der Cylinder und die Holzbüchse sind unten geschlossen; der ringförmige Raum zwischen beiden ist mit langfaserigem Asbest ausgefüllt. Oben wird der Apparat durch eine dünne Messingplatte geschlossen, welche in der Mitte eine grössere Oeffnung von 20 Mmtr. Durchmesser hat, durch welche

$T =$	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
$t_1 = 10$	34,250	40,959	47,949	55,235	62,833	70,762	79,036	87,674	96,691	106,10	115,93	126,18	136,89	148,05	159,69	171,83	184,48
11	34,143	40,853	47,842	55,128	62,726	70,655	78,929	87,567	96,584	106,00	115,82	126,08	136,78	147,94	159,59	171,72	184,38
12	34,036	40,746	47,735	55,021	62,620	70,548	78,823	87,460	96,477	105,89	115,72	125,97	136,67	147,84	159,48	171,62	184,27
13	33,929	40,639	47,628	54,914	62,513	70,441	78,716	87,353	96,370	105,78	115,61	125,86	136,56	147,73	159,37	171,51	184,16
14	33,823	40,532	47,521	54,807	62,406	70,334	78,609	87,246	96,263	105,68	115,50	125,76	136,46	147,62	159,26	171,40	184,05
15	33,716	40,425	47,414	54,700	62,299	70,227	78,502	87,139	96,156	105,57	115,39	125,65	136,35	147,51	159,16	171,30	183,95
16	33,609	40,318	47,307	54,593	62,192	70,120	78,395	87,032	96,049	105,46	115,29	125.54	136,24	147,41	159,05	171,19	183,84
17	33,502	40,211	47,201	54,486	62,085	70,013	78,288	86,925	95,942	105,36	115,18	125,44	136,14	147,30	158,94	171,08	183,73
18	33,395	40,104	47,094	54,379	61,978	69,907	78,181	86,819	95,886	105,25	115,07	125,33	136,03	147,19	158,84	170,98	183,63
19	33,288	39,997	46,987	54,273	61,871	69,800	78,074	86,712	95,729	105,14	114,97	125,22	135,92	147,09	158,73	170,87	183,52
20	33,181	39,890	46,880	54,166	61,704	69,693	77,967	86,605	95,622	105,03	114,86	125,12	135,82	146,98	158,62	170,76	183,41
21	33,074	39,783	46,772	54,058	61,657	69,585	77,860	86,497	95,514	104,93	114,75	125,02	135,71	146,87	158,52	170,65	183,31
22	32,966	39,675	46,665	53,950	61,549	69,478	77,752	86,390	95,407	104,82	114,65	124,90	135,60	146,77	158,41	170,55	183,20
23	32,858	39,568	46,557	53,842	61,442	69,370	77,644	86,282	95,299	104,71	114,54	124,79	135,49	146,66	158,30	170,44	183,09
24	32,751	39,460	46,450	53,735	61,334	69,262	77,537	86,174	95,191	104,60	114,43	124.69	135,39	146,55	158,19	170,33	182,98
25	32,643	39,353	46,342	53,628	61,226	69,155	77,429	86,067	95,084	104,50	114,32	124,58	135,28	146,44	158,09	170,22	182,88
26	32,536	39,245	46,234	53,520	61,119	69,147	77,322	85,959	94,976	104,39	114,21	124,47	135,17	146,33	157,98	170,12	182,77
27	32,428	39,137	46,127	53,413	61,011	68,940	77,214	85,852	94,869	104,28	114,11	124,36	135,06	146,23	157,87	170.01	182,66
28	32,321	39,030	46,019	53,305	60,904	68,832	77,107	85,744	94,761	104,17	114,00	124,25	134,96	146,12	157,76	169,90	182,55
29	32,213	38,922	45,912	53,197	60,796	68,724	76,999	85,637	94,653	104,07	113,89	124,15	134,85	146,01	157,65	169,79	182,44
30	32,105	38,815	45,804	53,090	60,689	68,617	76,891	85,529	94,546	103,96	113,78	124,04	134,74	145,90	157,55	169,69	182,34
31	31,997	38,706	45,696	52,982	60,580	68,509	76,783	85,421	94,438	103,85	113,68	123,93	134,63	145,80	157,44	169,58	182,23
32	31,889	38,598	45,588	52,873	60,472	68,400	76,675	85,312	94,329	103,74	113,57	123,82	134,52	145,69	157,33	169,47	182,12
33	31,781	38,490	45,479	52,765	60,364	68,292	76,567	85,204	94,221	103,63	113,46	123,71	134,42	145,58	157,22	169 36	182,01
34	31,672	38,382	45,371	52,657	60,255	68,184	76,458	85,196	94,113	103,53	114,35	123,61	134,31	145,47	157,11	169,25	181,90
35	31,564	38,273	45,263	52,548	60,147	68,075	76,350	84,988	94,005	103,42	113,24	123,50	134,20	145,36	157,01	169,14	181,80
36	31,456	38,165	45,154	52,440	60.039	67,967	76,242	84,879	93,896	103,31	113,13	123,39	134,09	145,25	156,90	169,04	181,69
37	31,348	38,057	45.046	52,332	59,931	67,859	76,134	84,771	93,788	103,20	113,03	123,28	133,98	145,15	156,79	168,93	181,58
38	31,239	37,948	44,938	52,224	58,822	67,751	76,025	84,663	93,680	103,09	112,92	123,17	133,87	145,04	156,68	168,82	181,47
39	31,130	37,840	44,830	52,115	59,714	67,642	75,917	84,554	93,571	102,98	112,81	123,06	133,77	144,93	156,57	168.71	181,36
40	31,023	37,732	44,721	52,007	59,606	67,534	75,809	84,446	93,463	102,88	112,70	122,96	133,66	144,82	156,46	168,60	181,25
41	30,914	37,623	44,612	51,898	59,497	67,425	75,700	84,337	93,354	102,77	112,59	122,85	133,55	144,71	156,36	168,49	181,15
42	30,805	37,514	44,503	51,789	59,388	67,316	75,591	84,228	93,245	102,66	112,48	122,74	133,44	144,60	156,25	168,39	181,04
43	30,696	37,405	44,394	51,680	59,279	67,207	75,482	84,119	93,136	102,55	112,37	122,63	133,33	144,49	156,14	168,28	180,93
44	30,587	37,296	44,285	51,571	59,170	67,098	75,373	84,010	93,027	102,44	112,27	122,52	133,22	144,39	156.03	168,17	180,82
45	30,478	37,187	44,176	51,462	59,061	66,989	75,264	83,901	92,918	102,33	112,16	122,41	133,11	144,28	155,92	168,06	180,71

ein Rührer auf- und abgeführt werden kann und welche überdies zum Einwerfen des erhitzten Metallcylinders dient. Ferner ist in der Messingplatte eine kleinere Oeffnung angebracht, durch welche ein Thermometer in das Innere des Kupfercylinders reicht. Letzteres ist ein Normalthermometer von Geissler in Bonn mit sehr kleinem Quecksilbergefässe. Es geht von 0 bis 50° und ist in 0,1° getheilt, so dass man noch 0,01° ablesen kann. Der Rührer besteht aus einer runden Kupferscheibe, welche an einen starken Kupferdraht gelöthet ist; derselbe ist oben in einen Glasstab eingeschmolzen, der als Handgriff dient. Das Kupfergefäss wiegt 35,905 Grm., der Rührer ohne Glasstab 6,445 Grm., daher Wasserwerth des Calorimeters (specifische Wärme des Kupfers 0,094) 3,98 Grm., mit dem Thermometer 4 Grm.; als Kühlwasser verwende ich 246 Grm., so dass der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters 250 Grm. beträgt. Zur Messung der Temperaturen benutze ich doppelt durchbohrte schmiedeeiserne Cylinder von 12 Mmtr. Durchmesser und 20 bis 22 Mmtr. Länge, welche etwa 20 Grm. wiegen. Dieselben werden in einem kleinen bedeckten eisernen Gefässe, welches an einem 1 Mtr. langen eisernen Stiele mit hölzernem Handgriffe befestigt ist, der zu messenden Hitze ausgesetzt, zum Calorimeter gebracht u. durch die Deckelöffnung eingeworfen. Der Eisencylinder fällt regelmässig auf die Platte des Rührers; durch Heben und Senken desselben wird die Wärme sehr rasch dem Wasser gleichmässig mitgetheilt, so dass nach kaum einer Minute das Thermometer die Endtemperatur anzeigt. Correctionen wegen Verdampfung von Wasser oder Temperaturunterschiede der äusseren Luft sind nicht erforderlich, da die Verdunstung verschwindend klein, die Isolirung des Calorimeters aber so vollkommen ist, dass bei einer Lufttemperatur von 18,6° die Temperatur desselben von 25,1° innerhalb 2 Stunden auf nur 22,8° fiel. Bei Bestimmung hoher Temperaturen ist es kaum zu umgehen, den eisernen Cylinder nach jedem Versuche abzuputzen und wieder zu wiegen, so dass man sich mit einer entsprechenden Anzahl derselben versehen muss; zur Vermeidung dieser raschen Oxydation will ich Cylinder aus Nickel und aus platinirtem Eisen versuchen. Das Kühlwasser muss gewechselt werden, sobald dasselbe etwa 40° warm wird.

Die mit diesem Pyrometer erhaltenen Angaben stimmen zwar mit denen des Siemens'schen elektrischen Pyrometers hinreichend genau; für manche Zwecke ziehe ich aber doch das elektrische Pyrometer vor; nur schade, dass dasselbe so schwierig zu transportiren und so theuer (450 Mk.) ist, während das von mir vereinfachte Pyrometer nur wenige Mark kostet und mit Zubehör kaum 1 Kil. wiegt. (Polyt. J. **225**. 272; vom Verf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die quantitative Bestimmung der Kohlensäure neben schwefliger Säure, von E. Polacci. Um Carbonate neben Sulphiten oder Hyposulphiten quantitativ zu bestimmen, empfiehlt Vf. das Salzgemenge in einem der üblichen Apparate durch Kaliumditrartat, schliesslich unter gelinder Erwärmung zu zersetzen. Es werde in diesem Falle nur die Kohlensäure ausgetrieben, aber das Sulphit oder Hyposulphit nicht zersetzt. (Gazz. Chim. **7**. 400; Ber. Chem. Ges. **10**. 1747.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 49. Chemisches 5. December 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. W. Vogel, Chastaing's neue *Theorie der chemischen Wirkung des Lichts*, über welche S. 545 berichtet ist. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1638.)

E. J. Dragoumis, Vorläufige Notiz über eine *Methode zu Temperaturbestimmungen.* Vf. wendet hierzu zwei Thermometer an, von denen das eine eine höhere, das andere eine niedrigere Temperatur besitzt, als die zu messende ist. Das eine wird dann fallen, das andere steigen, und nach einer gewissen Zeit ist die zu suchende Temperatur das Mittel zwischen den beiden beobachteten, bis schliesslich beide Thermometer ganz gleich stehen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1648.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die *Bestimmung der Schmelzungswärme.* Die Erstarrung flüssiger Körper, besonders die der Kohlenwasserstoffe geht selten so glatt von Statten wie die des Wassers, indem eine grosse Zahl von Substanzen nur allmälig erstarrt und während eines gewissen Temperaturintervalles in einem halbgeschmolzenen teigartigen Zustande verbleibt. Unter diesen Bedingungen ist die Bestimmung der Schmelzungswärme sehr schwer, denn es ist ja in solchen Fällen nicht möglich, die Wärmemenge festzustellen, welche der erstarrende Körper bei einer stationären Temperatur abgiebt, was doch die physikalische Bedingung ist. Man hat z. B. beobachtet, dass das Chloralhydrat bei der nahezu stationären Temperatur von 46° erstarrt und Vf. hat dies bestätigt gefunden; zugleich aber hat er erkannt, dass die Wärmemenge, welche während der Erstarrung von 1 Grm. Chloralhydrat frei wird, nur gleich + 17,6 Cal. ist, während die bei der Schmelzung, welche ebenfalls bei 46° erfolgt, absorbirte Menge fast das Doppelte, nämlich + 33,2 Cal. beträgt. Dies rührt daher, dass die beiden Erscheinungen, wenn sie sich unmittelbar folgen, nicht reciprok sind, wie sich sogleich zeigen wird. Sie werden es nur, wenn sie durch ein beträchtliches Zeitintervall, welches in dem vorliegenden Falle mehrere Monate beträgt, getrennt sind. Die Erscheinungen des vorgängigen Erweichens und der Existenz des teigartigen Zustandes, welche der Schmelzung vorausgehen und der Erstarrung folgen, sind schon von vielen Experimentatoren beobachtet worden. Person hat vorgeschlagen, in solchen Fällen eine Vertheilung der Schmelzungswärme über ein gewisses Temperaturintervall anzunehmen. Aber er war dadurch bei seinen Bestimmungen und Rechnungen zu der weiteren Annahme genöthigt, dass der geschmolzene Körper einmal erstarrt und auf eine hinreichend niedere Temperatur gebracht alsbald einen mit seinem Anfangszustande identischen Zustand erlange. Nun aber existirt eine solche Identität beim Chloralhydrat trotz seines krystallinischen Zustandes nicht. Sie existirt vielleicht auch nicht für die meisten derjenigen Substanzen, welche in ihrer physikalischen Natur dem Campher, den Wachsarten und den Harzen gleichen. Vf. meint hier, wie er besonders betont, nicht diejenigen Substanzen, welche bei einer hohen Temperatur einen völlig neuen isomeren Zustand annehmen, den sie beim Abkühlen bewahren, z. B. den

unlöslichen Schwefel, dessen eigenthümlicher Zustand nur über 155° eintritt. Es handelt sich hier vielmehr um einfache physikalische Veränderungen, welche auf die veränderliche Elasticität der Campher- und Harzkörper zurückzuführen sind. Der Uebergang des einen Zustandes in den anderen findet in molecularer Weise Statt u. die Methode zur Messung der calorischen Arbeit, welche beim Uebergange aus dem einen Zustande in den anderen beobachtet wird, ist die gleiche. Sie findet auch auf alle diejenigen Fälle Anwendung, wo feste Körper mit veränderlichen Eigenschaften durch freiwillige Verdunstung oder durch Abscheidung aus einem Lösungsmittel (Verdampfung, Coagulation, Präcipitation) entstehen. Diese Methode besteht darin, den Körper in einen gewissen Endzustand zu bringen, welcher durch thermische Messungen als identisch demonstrirt ist. Vf. erinnert hier an seine Untersuchung über die Schmelzung des Chloralhydrates. Man gelangt zu einem identischen Endzustand, welcher geeignet ist, die verschiedenen Zustände dieses Körpers zu bestimmen, wenn man ihn bei einer gegebenen Temperatur und in einer constanten Menge Wasser löst. Ist aber die so erhaltene Lösung auch selbst identisch? Vf. beweist dies durch die Identität der Lösungswärme gleich reiner Proben von verschiedenem Ursprung, welche verschieden lange aufbewahrt waren: die einen mehrere Monate, die anderen 4 Jahre lang. Er hat es ferner noch mit grösserer Bestimmtheit dadurch bewiesen, dass er eine frisch bereitete Lösung durch ein chemisches Reagens, z. B. durch verdünnte Kalilauge, zersetzte. 1 Grm. Chloralanhydrid und Chloralhydrat verschiedener Art wurden bei 16° in 100 Grm. Wasser gelöst und sogleich mit Kalilauge versetzt. Die dabei entwickelte Wärmemenge betrug:

Chloralanhydrid	79,9 Cal.	Mittel 79,4.
Chloralhydrat, rein	79,2 „	
Chloralhydrat, 4 Jahre alt	79,1 „	
Chloralhydrat, frisch geschmolzen	79,1 „	
Chloralhydrat, verdampft und in Wasser condensirt	79,5 „	

Nachdem die Identität des Endzustandes der Lösung des Chloralhydrates hierdurch bewiesen war, ging man zur Messung der specifischen Wärmen und der Schmelzungswärme über. Zu diesem Ende wurde ein bekanntes Gewicht Chloralhydrat auf verschiedene, genau bestimmte Temperaturen, bald unterhalb bald oberhalb des Schmelzpunktes gebracht, dann rasch in das Wasser des Calorimeters gebracht und gelöst. Die Methode ist um so genauer, als die Lösung fast momentan erfolgt und deshalb keine Correction wegen der Abkühlung nöthig ist. Auf diese Weise wurde die spec. Wärme des festen Chloralhydrates zwischen 17 und 44° gleich 0,206 gefunden, und zwar wurde dieselbe Zahl für verschiedene Proben, welche seit längerer Zeit aufbewahrt waren, erhalten. Hierbei muss übrigens mit der grössten Sorgfalt jede vorhergehende Ueberhitzung oder Schmelzung vermieden werden. Wendet man frisch geschmolzenes und darnach erstarrtes Chlorhydrat an, so erhält man ganz verschiedene Zahlen, welche bei verschiedenen Versuchen bis zum Dreifachen, ja selbst bis zum Vierfachen des obigen Werthes (0,694 und 0,813) schwanken. Unter diesen Bedingungen kann also das Chloralhydrat fast die Hälfte seiner Schmelzungswärme zurückhalten. Nach mehreren Tagen hält es immer noch $^1/_{10}$ zurück, welches sehr langsam abgegeben wird. — Die specifische Wärme des flüssigen Hydrates zwischen 51 und 88° wurde in bekannter Weise gleich 0,470 berechnet. Die Schmelzungswärme berechnet sich aus den obigen Zahlen in Verbindung mit zwei Lösungsversuchen, von denen der eine mit flüssigem, etwas über den Schmelzpunkt erhitzten, und der andere mit festem, seit mehreren Monaten aufbewahrtem Hydrat ausgeführt wurde, welches man nur bis zu einer unterhalb des Schmelzpunktes gelegenen Temperatur erwärmte. Die wahre Schmelzungswärme wurde gleich 33,2 für 1 Grm. Substanz gefunden. Sie wird, wenn nicht bei völlig fixer Temperatur, so doch wenigstens innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalles durch das Chloralhydrat absorbirt. (C. r. **85**. 648.)

A. Christomanos, Ueber die *Wärmetönung bei der Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser*. Ein *Vorlesungsversuch*. Umgiebt man die Kugel eines Thermometers mit Filtrirpapier, befeuchtet dasselbe und taucht das Instrument in trockenes Chlorwasserstoffgas, so beobachtet man eine rasche Temperatursteigerung, welche bis 70° geht u. dann constant bleibt. Um diese Wirkung einem grösseren Kreise von Zuhörern sichtbar zu machen, füllt man ein dünnwandiges Probirgläschen mit Schwefelkohlenstoff, welchen man auf 40 bis 42° erwärmt, umhüllt das Glas mit durchnässtem Papier und taucht es in das Chlorwasserstoffgas, nachdem man den Schwefelkohlenstoff vorher entzündet hat. Der Schwefelkohlenstoff kommt alsbald ins Kochen und seine blaue Flamme steigt immer höher auf, worauf sie sich allmälig wieder zurückzieht und nach vollendeter Absorption des Chlorwasserstoffgases verlischt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1645.)

H. Kämmerer, Die *directe Verbrennung des Stickstoffes, als Vorlesungsexperiment*. Taucht man ein etwa 30—40 Cmtr. langes brennendes Magnesiumband in einen mit Luft gefüllten Cylinder oder eine Flasche von etwa 2 Liter Inhalt, so verbrennt dasselbe darin sehr rasch, und man bemerkt darnach in dem betreffenden Gefässe den intensiven Geruch

des Stickstoffdioxydes, nachdem sich das gebildete Magnesiumoxyd abgesetzt hat auch dessen eigenthümliche Färbung. Ausser durch Herumgeben solcher Cylinder lässt sich das gebildete *Stickstoffdioxyd* auch durch Ausschütteln eines Cylinders mit essigsaurer Lösung von Jodkalium an der von ausgeschiedenem Jod bewirkten Braunfärbung und der auf Zusatz von Stärkelösung eintretenden intensiven Bläuung anschaulich machen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1684.)

Fr. Gramp, Zwei *Vorlesungsversuche*: 1. *Verbrennung von Zink* in dünnen Drehspänen. 2. *Verbrennung von Cadmium.* Man schmilzt das Cadmium in einem kleinen Porcellantiegel über der Gebläselampe, worauf nach wenig Augenblicken das Sieden beginnt und der entweichende Dampf unter Ausstossung dichter brauner Wolken von Cadmiumoxyd brennt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1684.)

3. Anorganische Chemie.

Aug. Horstmann, Ueber die *relative Verwandtschaft des Sauerstoffes zu Wasserstoff und Kohlenoxyd.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1626.)

A. Ladenburg, Zur Frage nach der *Valenz des Stickstoffes.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1634.)

W. E. Gard, *Analysen von Gussnickel* und Versuche zur *Verbindung des Nickels mit Kohlenstoff und Silicium.* Die in neuerer Zeit so viel gebrauchten Nickelanoden werden aus käuflichem Nickel unter Zusatz von etwas Kohle geschmolzen. Vf. untersuchte drei Proben von solchem Metall mit folgenden Resultaten:

	No. I.		No. II.		No. III.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
Kohlenstoff	0,530	0,549	1,104	1,080	1,900	1,830
Salicium	0,303	0.294	0,130	0,125	0,255	0,268
Eisen	0,464	0,463	0,108	0,110	0,301	0,318
Kobalt	0,446	0,438	Spur	—	Spur	—
Schwefel	0,049	0,057	0,266	0,340	0,104	0,096
Nickel	98,208	98,199	98,592	98,345	97,440	97,488

Um zu sehen, ob das Nickel bei der Oxydation aus seinem Oxyde unter ähnlichen Umständen wie das Roheisen aus der Schlacke Silicium aufnehmen kann, wurde eine Quantität reines Nickeloxyd mit dem halben Gewichte gepulvertem Quarz und einer hinreichenden Menge Holzkohle gemischt, mit Stärke zu einem Teig geformt, scharf getrocknet und drei Stunden lang einer intensiven Glühhitze ausgesetzt. Man erhielt einen gut geschmolzenen weissen metallischen Regulus von homogener Structur, dessen spec. Gewicht 7,73 ist und welcher im Mittel 9,3 C und 6,6 p. c. Si enthält. Als man käufliches Nickel mit Kohle in einem hessischen Tiegel schmolz, wurde ein Product erhalten, dessen gesammter Kohlenstoff im Mittel 2,12 p. c. betrug. (Amer. J. of sc. and arts [3] **14.** 294.)

Jul. Thomsen, Der *Wassergehalt des chlorwasserstoffsauren Goldchlorids.* Derselbe entspricht der Formel $AuCl_4H + 4H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1633.)

Fr. Kessel, Beitrag zur Kenntniss der *Doppelsalze des unterschwefligs. Kupferoxyduls.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1677.)

4. Organische Chemie.

N. Menschutkin, Ueber den *Einfluss der Isomerie unter den Alkoholen und Säuren auf die Esterbildung.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1728.)

Fr. Kessel, Ueber *gebromte Aethyläther.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1667.)

Fr. Kessel, Einwirkung von *Jod auf das Aethylidenoxychlorid.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1676.)

C. Vincent, *Pyrogene Zersetzung des Chlorhydrates, Bromhydrates und Jodhydrates des Trimethylamins; neue Unterscheidung der Methylamine.* 1. *Einwirkung der Wärme auf Trimethylaminchlorhydrat.* Vf. hat kürzlich (S. 454) eine Mittheilung über die pyrogene Zersetzung des salzsauren Trimethylamins gemacht, worin er zeigt, dass die Producte dieser Zersetzung von der Temperatur abhängen. Bis ungefähr 285° sind sie gasförmig und bestehen nur aus freiem Triäthylamin und Methylchlorid; der feste Rückstand ist unzersetztes salzsaures Trimethylamin und salzsaures Monomethylamin. Die folgende Gleichung entspricht dieser Reaction:

$$3N(C_2H_3)HCl = 2N(C_2H_3)_3 + 2C_2H_3Cl + N(C_2H_3)H_2,HCl.$$

Bei 305° und darüber bleibt als Rückstand nur salzsaures Monomethylanilin, gemischt mit Chlorammonium. Die gasförmigen Zersetzungsproducte enthalten in diesem Falle eine reichliche Menge Ammoniak gemischt mit Methylchlorid. Endlich bei 325° verflüchtigt sich

die ganze Substanz und wird auf dem Wege des raschen Gasstromes zersetzt oder sublimirt. Von 395° an lässt sich die Hauptreaction durch folgende Gleichung darstellen:

$$N(C_2H_3)H_2,HCl = C_2H_3Cl + NH_3.$$

Diese pyrogene Zersetzung des Chlorhydrats bietet ein sehr einfaches Mittel dar, um grosse Mengen von Methylchlorid in reinem Zustande darzustellen, wie schon a. a. O. erwähnt worden ist. Vf. hat seitdem flüssiges Methylchlorid im Grossen dargestellt und liefert dasselbe zu einem sehr billigen Preise. Die grosse Menge Methylchlorid, welche er auf diese Weise zur Verfügung erhalten hat, gestattete ihm einige Beobachtungen darüber anzustellen, welche er in dem Folgenden kurz mittheilt. Das Methylchlorid lässt sich bekanntlich durch einen geringen Druck leicht verflüssigen und giebt eine farblose, sehr bewegliche, bei —23° (bei 760 Mmtr.) siedende Flüssigkeit. Die Spannung seines Dampfes beträgt nach Regnault bei +20° 367 Cmtr. Quecksilber und die Flüssigkeit lässt sich deshalb leicht in starken Metallgefässen transportiren und aufbewahren. Sie kann als bequemes Mittel zur Erzeugung von Kälte dienen, denn man braucht, um eine Kälte von —23° zu erhalten, das betreffende Gefäss nur in die flüssige Substanz einzusenken und dafür zu sorgen, dass das verdampfende Methylchlorid durch neues ersetzt wird. Wenn man das Methylchlorid in ein offenes Gefäss giesst u. durch Einleiten eines Luftstromes seine Verdampfung beschleunigt, so lässt sich in wenigen Augenblicken die Temperatur auf —55° erniedrigen, u. auf diese Weise lässt sich ohne besonderen Apparat das Gefrieren des Quecksilbers bewirken. Die Destillation des Methylchlorids selbst im Vacuum lässt sich leicht dadurch ausführen, dass man die Vorlage der Retorte in ein Bad von Methylchlorid taucht u. durch dieses einen Luftstrom leitet. Als Reagens kann das flüssige Methylchlorid in den Laboratorien wie auch in der Industrie von Nutzen sein, indem man durch blosses Oeffnen eines Hahnes einen Strom von reinem gasförmigen Methylchlorid erzeugen kann, dessen Menge sich überdies durch Wägung genau bestimmen lässt. Mit einem gleichen Aequivalent Anilin giebt das flüssige Methylchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch aber bei 100°, Monomethylanilinchlorhydrat.

2. *Einwirkung der Wärme auf Trimethylaminbromhydrat.* Wenn man diese Verbindung erwärmt, so beginnt bei 230° eine Gasentwickelung, deren Intensität rasch bis 270° zunimmt. Bei 300° ist alle Substanz aus der Retorte verschwunden. Die gasförmigen Producte sind alkalisch und lassen sich in verdünnter Schwefelsäure zum Theil auffangen. Der darin nicht zurückgehaltene Antheil wird durch Wasser gewaschen, dann durch Chlorcalcium getrocknet und zeigt folgende Eigenschaften: Farbloses, unsichtbares, gegen Lackmus indifferentes Gas von angenehm ätherischem Geruche, wenig löslich in Wasser, löslicher in Alkohol; schlägt Silbernitratlösung nicht nieder, ist schwer verbrennlich und giebt dabei Bromwasserstoffsäure; condensirt sich stark abgekühlt zu einer farblosen, sehr beweglichen, bei +13° siedenden Flüssigkeit. Hierdurch charakterisirt sich das Gas als Methylbromid. Die in der Säure zurückgehaltenen alkalischen Producte sind Trimethylamin und Ammoniak. Der Apparat, in welchem die Zersetzung ausgeführt wird, kleidet sich an den Innenwänden mit kleinen weissen Krystallen aus, welche aus mit fortgerissenem Bromhydrat und dem Reactionsproducte des Methylbromids auf Trimethylamin bestehen.

3. *Einwirkung der Wärme auf Trimethylaminjodhydrat.* Diese Verbindung ist weiss und reichlich löslich in kaltem und heissem Wasser; wird die Lösung soweit concentrirt, dass ihr Siedepunkt bei 105° liegt, und dann abgekühlt, so scheidet sich eine reichliche Krystallisation von Trimethylaminjodhydrat in weissen, sehr glänzenden, nicht zerfliesslichen Tafeln aus, welche sich an der Luft allmälig gelb färben. Erhitzt man das Jodhydrat, so treten bei 210° weisse Dämpfe, dann gasförmige Producte auf, und bei 280° ist die Zersetzung sehr lebhaft. Die gasförmigen, stark alkalischen Producte wurden durch verdünnte Schwefelsäure geleitet und condensirten sich darin vollständig, während am Boden des Gefässes eine flüssige unlösliche Schicht auftrat, die aus nichts Anderem als Methyljodid bestand. Die Säure enthält ferner Trimethylamin und Ammoniak. Wenn man hinreichend lange erhitzt, so verschwindet die Substanz aus der Retorte vollständig und dieselbe kleidet sich immer mit einer weissen krystallinischen Substanz aus, welche hauptsächlich aus Tetramethylammonium besteht, das durch die Einwirkung von Methyljodid auf Trimethylamin entstanden ist. Obwohl bei dieser pyrogenen Zersetzung des Trimethylaminjodhydrates Methyljodid in reichlicher Menge entsteht, so kann diese Reaction doch nicht zur Darstellung des letzteren dienen, und zwar wegen der zu energischen und zu raschen Wirkung des Methyljodides auf das mit entstandene Trimethylamin. — Die hier beschriebenen Reactionen sind die Umkehrung der von Hofmann entdeckten, nach denen die zusammengesetzten Ammoniake und besonders die Methylamine durch Einwirkung von Methylbromid und Methyljodid auf Ammoniak bei 100° in geschlossenen Gefässen entstehen. Die Erzeugung von Methylchlorid, -bromid und -jodid durch pyrogene Zersetzung der entsprechenden Chlorhydrate, Bromhydrate und Jodhydrate ist daher als eine neue charakteristische Eigenschaft der zusammengesetzten Ammoniake anzusehen. (C. r. **85**. 667.)

H. Schiff, Ueber den *Acetylenharnstoff.* (Gazz. Chim. **7**. 351; C.-Bl. 1877. 436.)

L. Balbiano, Ueber *Sulphosäuren des normalen Butylbenzols.* (Gazz. Chim. **7**. 343; C.-Bl. 1877. 437.)

Ad. Kastropp, Vorläufige Mittheilung über *neue Bildungsweisen des Phenetols.* Die bisher gebräuchliche Bildungsweise des Phenetols verlangt erst die Darstellungen von Phenolkalium und Brom- oder Jodäthyl. Es lässt sich aber auch ohne diese Zwischenproducte aus Phenol und Alkohol direct Phenetol darstellen; erhitzt man dieses Gemisch mit Zinkchlorid oder eine Lösung von Phosphorsäureanhydrid in Phenol mit Alkohol, so wird in beiden Fällen Phenetol in reichlichen Mengen gebildet. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1685.)

L. Claisen, Untersuchungen über *organische Säurecyanide.* 3. Mitth. (vergl. S. 420.) Die *Amide der Phenylglyoxalsäure.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Benzoylcyanid (S. 310) muss man wesentlich zwei Stadien unterscheiden: Einmal die allmälige Auflösung des Benzoylcyanids in der Salzsäure und dann die Abscheidung von Salmiak und Phenylglyoxalsäure aus dieser Lösung:

$$\text{a. } C_6H_5.COCN + H_2O = C_6H_5.COCO.NH_2,$$
$$\text{b. } C_6H_5.COCO.NH_2 + H_2O + HCl = C_6H_5.COCOOH + NH_4Cl.$$

In der That erhält man ein Zwischenproduct von angegebener Zusammensetzung immer in ziemlicher Menge bei der Bereitung der Phenylglyoxalsäure. Um dieses Zwischenproduct rein zu erhalten, unterbrach Vf. die Reaction in dem Momente, sobald völlige Lösung eingetreten war, goss die klare Flüssigkeit in Wasser und filtrirte von der ausgeschiedenen, aus feinen weissen Prismen bestehenden, noch nach Cyanbenzol riechenden Krystallmasse ab, welche das Amid repräsentirte. In der Flüssigkeit ist davon noch eine beträchtliche Menge gelöst, welche man durch Ausschütteln mit Aether erhalten kann. Besser aber und einfacher gewinnt man das Amid, wenn man die salzsaure Lösung gleich in Aether giesst. Eine Reihe von gut stimmenden Analysen ergab die Formel $C_6H_5.COCO.NH_2$. Verf. bezeichnet die Verbindung als *α-Phenylglyoxalsäureamid.* Dasselbe schmilzt bei 90—91°, löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, langsam aber vollständig auch in Wasser, besitzt einen eigenthümlich scharfen, schwach bitteren Geschmack, verhält sich verdünnten Alkalilaugen gegenüber wie eine schwache Säure, entwickelt beim Erwärmen der alkalischen Lösung Ammoniak, und wenn man nun mit Aether ausschüttelt, so hinterbleibt beim Verdunsten desselben Phenylglyoxalsäure. Aus der alkoholischen Lösung wird das Amid durch Säuren in verändertem Zustande ausgefällt und man erhält das isomere β-Amid, welches bei 64—65° schmilzt, in kaltem Wasser wenig, in Aether kaum, in Alkohol leicht löslich ist. Lässt man dagegen die alkoholische Lösung des α-Amids in überschüssige verdünnte Salzsäure eintropfen, so erhält man das dritte isomere γ-Phenylglyoxalsäureamid, welches in Aether, Benzol und Chloroform kaum, in Alkohol leicht löslich ist. Bei der Destillation zersetzt sich die Phenylglyoxalsäure zum grössten Theile in Benzoësäure und Kohlenoxyd, zum kleineren Theile in Benzaldehyd und Kohlensäure:

$$C_6H_5.COCOOH = C_6H_5.COOH + CO,$$
$$C_6H_5.COCOOH = C_6H_5.COH + CO_2.$$

(Ber. Chem. Ges. **10.** 1663.)

H. Hübner, I. *Salicylsäure und Salpetersäure.* Die folgenden Untersuchungen hat Vf. in Gemeinschaft mit den angeführten Chemikern angestellt. 1. *Mononitrosalicylsäuren*, ihre Ueberführung in Nitramidobenzoësäuren und in Metanitrobenzoësäure (Wattenberg, J. Kruse, O. Plate, Göltschke). 2. Eine *Dinitrosalicylsäure* aus beiden Mononitrosalicylsäuren (H. Behaghel von Adlerskron). — II. Ueber eine *Dinitrobenzoësäure* und *Nitramidobenzoësäure* (A. Böcker, W. Stelzer, L. Grube, R. Rollwage). — III. Ueber einige *Di-* und *Tribrombenzoësäuren* und *Hydroxydibrombenzoësäuren (Dibromsalicylsäuren)*: 1. α- und β-Metabromorthobrombenzoësäure (A. D. Lawrie). 2. Parametabromnitrobenzoësäure, Parametabromamidobenzoësäure, Tribrombenzoësäure, Dibromsalicylsäure, Dibrombenzoës. (E. F. Smith). 3. Metamidobenzoësäure aus Parabromnitrobenzoësäure (J. W. Raveill). 4. Dibromsalicylsäure und Bromnitrosalicylsäureamid (R. Rollwage). 5. Tribrombenzoës. (H. Vollbrecht). — IV. 1. *Para-*, *Meta-* und *Orthonitrobenzanilid* und *Salpetersäure* (E. v. Schwartz). 2. *Nitranilide* u. *Brom* (H. M. Johnson, Meinecke). — V. *Anhydrobasen.* 1. α-Anhydrodiamidobenzoylxylol (F. Boyes). 2. Benzmesidin und Nitroproducte desselben, Metanitrobenzparatoluid (E. v. Schack). 3. Anhydrotoluyldiamidobenzol (L. Hanemann), 4. Anhydrotoluyldiamidotoluol (D. O. Plate). 5. Anhydrotoluyldiamidoxylol (W. Fricke). — VI. *Orthonitro-* und *Orthoamido-Benzonitril* (C. P. Baerthlein). — VII. *Nitroacetophenon*, Verhalten zu nascirendem Wasserstoffe und zu Oxydationsmitteln (K. Buchka). — VIII. *Ersetzung einer Diazogruppe durch die Sulphigruppe* SO_2OH *in der Metadiazoimidobenzoësäure* (Wiesinger und H. Vollbrecht). — IX. *Jodcyan und Amide* (Frerichs, Rabe). — X. *Benzanilid* und *Bernsteinsäurechlorid* (Frerichs). — XI. *Einwirkung von Jodamyl und von Jodamyl und Jod auf Anhydrobenzoyldiamidobenzol* (A. Pichler). (Ber. Chem. Ges. **10.** 1697.)

O. Kraft, Ueber *Terakrylsäure und diaterpenylsaure Salze.* (Forts. von S. 325.) Die Terakrylsäure giebt mit schmelzendem Kalihydrat eine isomere Säure, welche ein schön krystallisirtes Calciumsalz, $(C_7H_{11}O_2)Ca$, liefert. — *Diaterpenylsäure* wurde erhalten, als

man 3 Grm. Terpenylsäure (vergl. Hempel, Ann. Chem. **180.** 81) in wenig Wasser löste, überschüssiges Barythydrat hinzusetzte, durch die kochende Flüssigkeit ½ Stunde lang Kohlensäure leitete und dann den kohlens. Baryt abfiltrirte. Das Filtrat wurde in zwei Theile getheilt, die eine Hälfte mit Silbernitrat versetzt, wobei ein weisser käsiger Niederschlag von diakerpenyls. Silber, $C_8H_{12}Ag_2O_5$, entstand. Die andere Hälfte lieferte durch Eindampfen etc. das diaterpenyls. Barium. Der Aether dieser Säure wurde durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten. Vf. erwähnt schliesslich noch, dass er bei der Oxydation des Terpentinöles mit saurem chroms. Kalium und Schwefelsäure ausser Terephtalsäure noch eine andere Säure mit Eigenschaften ähnlich der Isophtalsäure gefunden hat. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1659.)

H. Salkowski und **C. Rudolph**, Ueber *Anhydrobasen, welche sich vom Triamidobenzol ableiten.* Kocht man Triamidobenzol (1872 149) mit der doppelten Menge Eisessig am Rückflusskühler, löst das Reactionsproduct in Wasser und vertreibt die überschüssige Essigsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so krystallisirt beim Erkalten *Acetyläthenyltriamidobenzol*, $C_6H_3(NH.C_2H_3O)(N_2H.C_2H_3) + 2H_2O$, in prismatischen, meist zu Drusen vereinigten Krystallen aus, welche sich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem lösen. Es schmilzt bei 85—90° und wird, einige Zeit auf 100° erhitzt, unter Verlust von 2 Mol. Wasser wieder fest. Beim raschen Erwärmen giebt es leicht Essigsäure ab, ebenso bei der Destillation. Durch Salzsäure wird es unter Rückbildung von Essigsäure in *salzsaures Aethenyltriamidobenzol*, $C_6H_3(NH_2)(N_2H.C_2H_3)2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, verwandelt. Die freie Base konnte nicht dargestellt werden. Vf. theilt sodann noch einige Versuche mit, um über die Structur dieser Verbindungen Aufschluss zu erhalten, worauf hiermit zu verweisen ist. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1692.)

Willgerodt, IX. *Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf das Sulphocarbamid. Darstellung des α-Dinitrophenylmercaptans*, $HS.C_6H_3(NO_2)_2$. Werden die beiden erst genannten Körper in molecularen Verhältnissen mit 90 proc. Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so erhält man in der ersten Phase der Umsetzung α-Dinitrophenylenmercaptan u. ausserdem Ammoniak, Aethylchlorid und Kohlensäure:

$$CS(NH_2)_2 + C_2H_5(OH) + H_2O + C_6H_3(NO_2)_2Cl = C_6H_3(NO_2)_2SH + 2NH_3 + C_2H_5Cl + CO_2.$$

Von diesen Producten bleibt das α-Dinitrophenylmercaptan bei 100—150° und selbst noch in höherer Temperatur unverändert. Die übrigen Producte aber wirken weiter aufeinander ein, wobei Chlorammonium und Aethyläther entstehen.

X. *Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf α-Dinitrophenylamid (Dinitrophenylanilin).* Bei der Gewinnung des Dinitrophenylanilins hatte Clemm nachgewiesen, dass der basische Charakter in diesem Körper erloschen ist. Verf. schloss deshalb α-Dinitrochlorbenzol und Dinitrophenylanilin in molecularem Verhältnisse in Röhren ein und erhitzte zunächst auf 200°. Da die Substanzen bei dieser Temperatur unverändert blieben, so wurde ein Zusatz von Magnesia usta gemacht und erhitzt. Bis jetzt ist es aber dem Vf. nicht gelungen, die Körper zur Wechselwirkung zu bringen. Aus den Versuchen resultirt, dass es unmöglich, oder doch höchst schwierig ist, das Di-dinitrophenylanilin, $C_6H_5N(C_6H_3[NO_2]_2)_2$, auf gedachte Weise darzustellen. Die Ursache des negativen Resultates wird in dem neutralen Charakter des angewandten Imids zu suchen sein.

XI. *Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf das Carbanilid. Darstellung des Dinitrophenylanilins*, $HN<^{C_6H_5}_{C_6H_3(NO_2)_2}$. Wenn beide in molecularem Verhältnisse gemischt u. mit Wasser in einer geschlossenen Röhre auf 200° erhitzt werden, so setzen sie sich quantitativ in Dinitrophenylanilin und salzs. Anilin um nach der Gleichung:

$$CO(HNC_6H_5)_2 + C_6H_3(NO_2)_2Cl + H_2O = NH<^{C_6H_5}_{C_6H_3(NO_2)_2} + H_2NC_6H_5.HCl + CO_2.$$

Wenn statt des Wassers absoluter Alkohol zugesetzt wird, so tritt ausser dieser Reaction noch die Bildung von Chloräthyl ein und ausserdem entsteht eine noch nicht hinreichend genau untersuchte Verbindung, welche den zweiten Anilinrest, NHC_6H_5, des Carbanilides enthält. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1686.)

O. Wichmann, Ueber die *Chlornaphtaline.* 1. Additionsproducte: Das Dichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$, das Tetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, das α-Monochlortetrachlorid, $C_{10}H_7Cl.Cl_4$, von 131,5° Schmelzp. und eine β-Modification, aus β-Monochlornapthalin mit Chlor erhalten, das bei gewöhnlicher Temperatur syrupförmig ist; ferner Dichlortetrachlorid, $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$, in drei Formen: *αA* Schmelzp. 172°, *αB* ölförmig, beide aus α-Dichlornaphtalin u. β aus β-Dichlornaphtalin, vom Schmelzp. 172° u. auch im Uebrigen von dem unter *αA* erwähnten sehr wenig verschieden, aber der Entstehung wegen bis weiteres als selbstständige Verbindung angenommen. Trichlordichlorid, $C_{10}H_5Cl_3.Cl_2$, in zwei Formen: α- aus γ-Dichlornaphtalin mit Chlor, Schmelzp. 93°, und β Schmelzp. 152° aus Monochlornaphtalin in Essiglösung. Ein nebenbei entstehender Körper von 195° Schmelzp. scheint der Analyse nach ein Acetylderivat, $C_{10}H_6Cl_3{}^{Cl_2}_{OC_2H_3O}$ zu sein.

2. Substitutionsproducte: Monochlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$, α Kochp. 254°, β Schmelzp. 55,5°, Kochp. 256 - 258°. Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$ in 7 Formen: α Schmelzp. 35° aus dem Tetrachlorid mit Kali, β z. B. aus demselben bei Destillation, Schmelzp. 67°, γ aus Nitronaphtalin mit Chlor (Atterberg), Schmelzp. 107°, δ Schmelzp. 114° und ε Schmelzp. 135° (Cleve), ζ Schmelzp. 83° (Atterberg) und η Schmelzp. 48° aus der β-Nitrosulphonsäure (Cleve). Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$, in 4 Formen: α Schmelzp. 81° aus dem α-Chlortetrachlorid mit Kali, β Schmelzp. 90°, γ Schmelzp. 103° und δ Schmelzp. 131°, sämmtlich aus Nitronaphtalinen (Atterberg), Tetrachlornaphtalin, $C_{10}H_4Cl_4$, ebenfalls in 4 Formen: α Schmelzp. 130° aus Dichlortetrachlorid mit Kali, β Schmelzp. 194° aus Nitronaphtalin (Atterberg), γ Schmelzp. 176° aus α-Dichlortetrachlorid *B* mit Kali und δ Schmelzp. 141° aus α-Trichlordichlorid mit Kali. Pentachlornaphtalin, $C_{10}H_3Cl_5$, von Gräbe aus Dichlornaphtochinon mit PCl_5 und endlich Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$. Die Existenz des sog. Heptachlordinaphtalins, $C_{20}H_9Cl_7$, von Faust und Saame wird bezweifelt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1724.)

F. R. Japp und **G. Schultz**, Ueber *Phenanthrencarbonsäure*. Phenanthren wurde durch Schwefelsäure in Phenanthrensulphosäure verwandelt und das Kalisalz derselben mit Blutlaugensalz destillirt, wobei man ein ölförmiges, theilweise erstarrendes Nitril erhielt, welches mit alkoholischem Kali verseift wurde. Hierbei entstand die erwartete Phenanthrencarbonsäure,

welche in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich ist und bei 260° schmilzt. Sie sublimirt unter theilweiser Verkohlung und Bildung von Phenanthren in grossen, baumförmig verzweigten Nadeln. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht sie in *Phenanthrenchinoncarbonsäure* über. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1661.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Poehl, Die *Bereitung eines antiseptischen Verbandstoffes und chemische Prüfung desselben*. Zum Lister'schen antiseptischen Verbande (Lister's antiseptic mull) wurde bis jetzt gebleichter und ungebleichter Mull verwendet, der mit einer Masse, bestehend aus 16 Thln. Paraffin, 4 Thln. Colophonium und 1 Thl. Carbolsäure imprägnirt wurde. Lister selbst legt das grösste Gewicht auf die Carbolsäure und betrachtet die anderen Stoffe nur als Mittel zum Auftragen derselben. Die Uebelstände der oben erwähnten Vorschrift bestehen darin, dass Paraffin und Colophonium den Verbandstoff steif machen und das nachträgliche Waschen desselben erschweren. Bei dem gebleichten Stoff ist ferner öfters ein Gehalt von Chlorwasserstoffsäure nachweisbar (in Folge von ungenügendem Auswaschen nach der Chlorbleiche), was weder der zu verbindenden Wunde noch dem Gewebe des Verbandstoffes zuträglich ist. Der ungebleichte und unbearbeitete Mull hat, nach Bestimmungen des Vf., einen Fettgehalt von 1,22 bis 1,96 p. c., welcher eine directe Imprägnirung mit Carbolsäure wesentlich hindert, in Folge dessen sich die obenerwähnten Mittel zum Auftragen der Carbolsäure als nothwendig erwiesen. Da sich Vf. schon längere Zeit mit Darstellung von Lister'schem Verbandstoffe beschäftigte, so hat er in nachstehender Weise obenerwähnte Missstände zu umgehen gesucht. Das gebleichte oder ungebleichte Gewebe wird vor allen Dingen entfettet, was durch eine Behandlung desselben mit kohlensaurem Natron geschieht in der Art, wie die hygroskopische Watte dargestellt wird. Bei Bearbeitung eines Gewebes stellen sich bei Weitem nicht die Schwierigkeiten ein, wie bei der Watte, welche sich zu einem geringeren Volumen zusammenballt und schwer auszuwaschen ist. War das Gewebe gebleicht, so ist nach dieser Behandlung eine Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure nicht zu befürchten, da solche durch das kohlensaure Natron neutralisirt wird. Das vollkommen entfettete Gewebe, wenn es gut bereitet ist, muss im Wasser momentan untersinken. Zur Imprägnirung dieses Gewebes mit Carbolsäure bedient man sich eines Apparates, der dem Papin'schen Topfe gleich kommt. Es ist ein kupferner Kessel mit hermetisch schliessendem Deckel, welcher mit Sicherheitsventil und Ableitungsrohr nebst Krahn versehen ist. Zu dem ist noch eine Oeffnung im Deckel, in welche ein Thermometer eingesetzt wird. In den Kessel kommt ein Drahtnetzgestell, welches dazu bestimmt ist das Gewebe aufzunehmen und zwar derart, dass letzteres die äusseren Wände des Kessels nicht berührt, wodurch ein mögliches Versengen des Gewebes, wie auch Verstopfung des Sicherheitsventiles vermieden wird. Das Gewebe wird vor dem Einlegen in den Kessel mit einer Mischung von 100 Thln. Acid. carbolic. chem. pur. cryst. und 5 Thln. Spirit. vini (95°) auspulverisirt u. zwar nimmt man 3,5—4,0 Grm. dieser Mischung auf 1 Quadratmeter. Den Nutzen des Zusatzes von Alkohol hat Vf. auf empirischem Wege gefunden. Es erweist sich nämlich, dass die Verdampfung der Carbolsäure in Gegenwart dieses Körpers leichter geschieht und die Imprägnirung des Gewebes vollkommener ist, was wohl durch den Umstand bedingt wird, dass beim Erhitzen der Carbolsäure in Gegenwart des Alkohols im geschlossenen Raume ein erhöhter Druck hervorgerufen wird. Der Zusatz von Alkohol ertheilt auch der Carbolsäure

den erforderlichen flüssigen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem das Gewebe in das Drahtnetz gelegt ist, wird der Deckel hermetisch geschlossen und der Inhalt bis zu 120 bis 130° C. erhitzt. Sollte das Sicherheitsventil schon vor Erreichung dieser Temperatur gehoben werden, so muss man durch zeitweiliges Oeffnen des Ableitungskrahns den Druck im Kessel verringern, um einer Explosion desselben vorzubeugen. Doch wird solches bei Beobachtung der obenerwähnten Mischungsvorschrift und bei Anwendung eines nicht allzu kleinen Kessels vermieden werden. Sobald die Temperatur von 120° C. erreicht ist, nimmt man den Kessel vom Feuer und lässt ihn allmählig abkühlen, was eine vollkommen gleichmässige Vertheilung der Carbolsäure im Gewebe hervorbringt. Das schliesslich fertige Verbandmittel wird wie gewöhnlich in Pergamentpapier oder in carbolisirtem Paraffinpapier aufbewahrt.

Die chemische Prüfung des Verbandmittels würde wesentlich darin bestehen, den Carbolsäuregehalt im Gewebe nachzuweisen. Ein diesem Zwecke entsprechendes Mittel hat Vf. in einer 15 p. c. salpeters. Quecksilberoxydlösung gefunden, die Spuren von salpetriger Säure enthält. Die Prüfung besteht darin, dass man ein Stück des zu untersuchenden Gewebes in die Quecksilberlösung bringt. Bei Gegenwart von Carbolsäure färbt sich solche Lösung intensiv roth und ist diese Erscheinung als Kriterium für die Güte des Verbandmittels zu betrachten. Die Prüfung ist eine so einfach ausführbare, dass eine Anwendung derselben vor dem Gebrauch einer jeden neuen Probe des Verbandmittels anzuempfehlen ist. Mit Hülfe des obenerwähnten Reagenzmittels hat sich Vf. überzeugt, dass das nach seiner Vorschrift bereitete Verbandmittel die Carbolsäure sehr lange beibehält, während die anderen antiseptischen Verbandmittel eine geringe Quantität activer Carbolsäure aufzuweisen haben. Der Druck, unter welchem die entfettete Gewebefaser mit den Carbolsäuredämpfen imprägnirt wird, giebt genügende Erklärung für diese Erscheinung. Von wesentlicher Bedeutung ist schliesslich auch die weiche Beschaffenheit des Verbandstoffes. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **16**. 545.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. W. Clarke, Ueber den *Sylvanit von Colorado*. Die Analyse ergab 52,96 Tellur, 26,39 Gold, 10,55 Silber, 4,45 Eisen und 5,62 Schwefel. Zieht man die Pyrite ab, so bleiben 58,91 Tellur, 29,35 Gold und 11,74 Silber. (Amer. J. of sc. and arts [3] **14**. 286.)

N. Engström, Mineralanalysen: *Orthit*, $2(2R\Theta,SiO_2) + 3R_2\Theta_3,4SiO_2$ mit 1 oder $2H_2\Theta$. Die erstere Formel, gleich $Si_6(R_2)_3R_4H_3\Theta_{26}$, welche mit der neueren Formel des Epidotes zusammenführt, wird als die wahre Formel des unzersetzten Orthits angenommen. Dass der Vasit nur ein zersetzter Orthit sei, war im Voraus zu erwarten. Der *Erdmannit* und der *Tritomit* gehören beide, wie zuerst der Vf. bemerkt hat, zur Reihe der borsäurehaltigen Mineralien (7—8 p. c. $B_2\Theta_3$). Die Formel des ersteren scheint derjenigen des Datholithes am nächsten zu kommen. Der *Archenit* aus Ytterby enthält Tantal- und Kieselsäure in ziemlich derselben Menge und scheint ein Zersetzungsproduct der zahlreichen Tantalo-Niobate dieses Fundortes zu sein. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1727.)

S. R. Paykull, Ueber den *Homilit*. Unter diesem Namen beschreibt Vf. ein borsäurehaltiges Mineral von Brevig zusammen mit Erdmannit. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1727.)

A. E. Nordenskjöld, *Tantalhaltige Mineralien* von Uto; *Mikrolit und Mangantantalit*, *Cyrtolit* von Ytterby und krystallisirter *Thorit* von Arendel. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1727.)

A. Sjögren, Ueber *Barytocalcit*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1727.)

A. Cossa, Ueber den *Predazzit* von Monte Somma und den darin vorkommenden *Periklas*. Für letzteren fand Vf. eine Dichte von 3,642 bei 12° und im Mittel 95,6 p. c. Magnesia neben 4,4 p. c. Eisenoxydul. Er stellte krystallisirte Magnesia dar, indem er Magnesiumsulphat und Chlornatrium bei sehr hoher Temperatur 4 Stunden lang im Platintiegel geschmolzen erhielt und dann langsam erkalten liess. Etwas grössere, röthlich gefärbte aber noch nicht 1 p. c. Eisenoxyd enthaltende Krystalle werden erhalten, wenn man der Masse eine geringe Menge Eisenvitriol zusetzt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1747.)

7. Analytische Chemie.

H. Bunte, *Einfache Gasbürette zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von Gasgemengen*. Dieselbe besteht aus einem getheilten, unten und oben durch Hahn verschlossenen Gasrohre. Ueber dem oberen Hahne (*a*) ist ein Trichteransatz (*T*), welcher 25 C.-C. fasst Die Bürette selbst fasst etwas mehr als 110 C.-C. und ist so getheilt, dass der Theilstrich 100 gerade an der Stelle sich befindet, wo der obere Hahn abschliesst, der Nullpunkt aber ein Stück oberhalb des unteren Hahnes, so dass unter Null noch 10—12 C.-C. Raum vorhanden sind. Der untere Hahn (*b*) endigt in ein Capillarrohr; der obere hat ebenfalls eine gerade durchgehende capillare Durchbohrung u. ausserdem noch eine dergleichen, welche rechtwinkelig durch die Axe des Hahnes nach aussen führt. Das untere Capillarrohr kann durch einen Kautschukschlauch, welcher länger als die Bürette ist, mit einem Trichter

(*B*) verbunden werden. Ausserdem gehört noch dazu ein Glaskolben mit doppelt durchbohrtem Korke, in welchem eine gebogene und eine gerade Glasröhre stecken, die beide innerhalb des Ballons endigen. Erstere kann durch ein Kautschukrohr mit der unteren capillaren Oeffnung verbunden werden; letztere ist ebenfalls mit einem Kautschukschlauche verbunden, durch welchen man Luft saugt. Die Flasche dient, wenn sie mit der unteren Oeffnung verbunden ist, zum Absaugen von in der Bürette vorhandener Flüssigkeit. Endlich hat man noch eine Porcellanschale, welche zur Einführung der Absorptionsflüssigkeiten dient. Die Bürette wird durch eine an einem eisernen Stativ befestigte federnde Klammer in verticaler Stellung gehalten. Um Gas in die Bürette zu füllen, schiebt man einen Kautschukschlauch, der mit der Gasleitung communicirt, über die Spitze des Hahnes *a* und setzt das Innere des Messrohres durch Drehung dieses Hahnes mit der achsialen Bohrung desselben in Verbindung. Man saugt sodann bei geöffnetem Hahne *b* so lange Gas durch die Bürette, bis die vorher eingeschlossene Luft durch das zu untersuchende Gas verdrängt ist und schliesst die Hähne *a* und *b*. Die Spitze des Hahnes *a* wird durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit Glasstopfen oder Quetschhahn geschlossen und der Trichter mit Wasser gefüllt. Um das unter beliebigem Drucke eingeschlossene Gasvolumen auf 100 C.-C. und unter bekannten Druck zu bringen, drückt man mittels eines Trichters *B* und ein daran schliessendes enges Kautschukrohr in der gezeichneten Anordnung Wasser von unten in die Bürette bis zum Nullpunkte, indem man selbstverständlich Sorge trägt, dass das Kautschukrohr vor der Verbindung mit der Bürette sich vollständig mit Wasser füllt. Setzt man nun, nachdem *b* geschlossen, durch eine Drehung des Hahnes *a* das Innere der Bürette mit dem mit Wasser gefüllten Trichter *T* in Verbindung, so entweicht ein Theil des Gases in Blasen, bis der eingeschlossene Rest unter dem Drucke der Atmosphäre und einer Wassersäule von einigen Centimetern steht. Das im Trichteraufsatze *T* befindliche Wasser wird capillar in dem Verbindungsrohre und der Hahnbohrung festgehalten und bleibt über dem in der Bürette eingeschlossenen Gase stehen, ohne dass Wasser eindringen oder mehr Gas entweichen kann. In derselben Weise kann bei jedem beliebigen Stande der Flüssigkeit im Messgefässe das eingeschlossene Gas unter gleiche Druckverhältnisse (Atmosphärendruck + Wassersäule von einigen Centimetern) gebracht werden. Bei der üblichen Angabe der Versuchsresultate in Procenten des Gesammtvolumens ist eine Correction für den Druck, der vor jeder Ablesung gleich gemacht wird, nicht nöthig.

Zur Ausführung einer absorptiometrischen Analyse muss zunächst Platz für das Absorptionsmittel in der Bürette geschafft werden. Man saugt zu diesem Zwecke mittels der Flasche, deren längeres Rohr durch den Kautschukschlauch mit der unteren Spitze der Bürette verbunden wird, während man den am kürzeren gebogenen Rohre befindlichen Schlauch in den Mund nimmt, das Wasser bis auf einen geringen Rest aus der Bürette, schliesst den Hahn *b* und nimmt die Flasche ab. Das Absorptionsmittel wird in die Porcellanschale gegossen und die untere Spitze der Bürette unter den Flüssigkeitsspiegel getaucht; öffnet man nun den Hahn *b*, so wird das flüssige Absorptionsmittel eingesaugt. Die untere Spitze der Bürette ist so eng, dass dieselbe bis an die äusserste Grenze stets mit Flüssigkeit capillar gefüllt bleibt; es gelangt demnach mit dem Absorptionsmittel bei der beschriebenen Manipulation keine Spur Luft in die Bürette. Nachdem der Hahn *b* wieder geschlossen ist wird zur Beschleunigung der Absorption die Bürette horizontal gelegt, oder besser geschüttelt. Man fasst zu diesem Zwecke die Bürette am Trichteraufsatze, dessen Oeffnung man mit dem Ballen der Hand verschliesst, und bewegt die Bürette nach ihrer Längsrichtung heftig hin u. her; jede Erwärmung durch Berührung des Messrohres mit der Hand wird dadurch vermieden. Um einer vollständigen Absorption des Gemengtheiles durch das angewendete Reagens sicher zu sein, lässt man nach dem Umschütteln in oben beschriebener Weise abermals Absorptionsflüssigkeit eintreten und wiederholt diese Manipulation, bis der Stand der Flüssigkeit im Messrohre constant bleibt. Vor der Ablesung setzt man durch Drehen des Hahnes *a* das Messrohr mit dem Wasser im Trichter in Verbindung; es fliesst Wasser ein, bis sich der frühere Druck wieder hergestellt hat; nöthigenfalls wird der Trichter *T* bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Die Ablesung ergiebt direct den Procentgehalt des untersuchten Gases an dem absorbirten Bestandtheile.

Bei einer Rauchgasanalyse ist das zuerst angewendete Reagens Kali- oder Natronlauge; die Volumverminderung ergiebt den Gehalt des Gases an Kohlensäure. Soll der Sauerstoff bestimmt werden, so saugt man in der früher beschriebenen Weise einen Theil der Kalilauge ab und lässt eine conc. wässerige Lösung von Pyrogallussäure eintreten. An der Färbung des gebildeten pyrogallussauren Kali wird die Gegenwart des Sauerstoffes sogleich erkannt; man schüttelt die Bürette einige Zeit, bis beim Oeffnen der unter die Absorptionsflüssigkeit getauchten Spitze nichts mehr aufgesogen wird, und lässt schliesslich aus dem Trichter *T* so lange Wasser in das Innere der Bürette treten, bis der frühere Druck wieder hergestellt ist.

Für die Bestimmung des Kohlenoxydes müssen die bisher angewendeten Absorptionsmittel, Kalilauge und Pyrogallussäure, vollkommen entfernt werden. Die Leichtigkeit, mit der diese Aufgabe erfüllt werden kann, macht die vorgeschlagene Gasbürette besonders

handlich. Man saugt zu diesem Zwecke das pyrogallussaure Kali mittels der Flasche bis auf wenige Tropfen ab; öffnet man alsdann den Hahn *a*, so tritt ein kräftiger Wasserstrahl aus dem gefüllten Trichter in das Messrohr und spült die Wände desselben vollständig ab, man schliesst *a* und saugt das Waschwasser in gleicher Weise ab. Wiederholt man diese Manipulation wenige Male, so ist das Absorptionsmittel vollständig entfernt und man kann durch die untere Spitze der Bürette ein anderes Absorptionsmittel in das Messrohr eintreten lassen. In dem bezeichneten Falle einer Rauchgasanalyse lässt man salzsaure oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung in die Bürette aufsteigen und verfährt wie früher. Da diese concentrirten Lösungen leicht Salzsäure oder Ammoniak an den Gasrückstand abgeben und dadurch kleine Fehler hervorbringen, so kann man vor der Ablesung das angewendete Reagens in beschriebener Weise deplaciren.

Die Analyse eines complicirten Gasgemenges, z. B. die Bestimmung einiger Bestandtheile des Leuchtgases nach Berthelot, welche die successive Einwirkung mehrerer Reagentien, Schwefelsäure, Brom, Salpetersäure etc. nöthig macht, lässt sich leicht mit Hülfe der Bürette mit einigen unwesentlichen Abänderungen in den Manipulationen ausführen.

Was die Genauigkeit der nach der beschriebenen Methode erhaltenen Resultate betrifft, so steht dieselbe bei Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaassregeln den mit anderen für die technische Gasanalyse gebräuchlichen Apparaten erhaltenen nicht nach. Eine grosse Genauigkeit ist jedoch für die Zwecke, für welche diese Apparate und die vorgeschlagene Bürette bestimmt sind, um so weniger nöthig, als in vielen Fällen schon eine qualitative Gasanalyse dem Techniker genügen würde, wenn dieselbe nicht mit denselben Umständen verknüpft wäre, wie eine vollständige quantitative Untersuchung. Die beschriebene Bürette unterscheidet sich noch insofern von anderen Apparaten, dass die zwei vorhandenen Hähne durch Flüssigkeit stets vollkommen gedichtet sind, so dass ein Gasverlust durch Undichtheit des Apparates fast unmöglich ist. In wie weit die beschriebene Bürette zur Analyse der nicht durch Absorption bestimmbaren Gase durch Verbrennung verwendet werden kann, sollen weitere Versuche lehren.

J. Greiner in München fertigt die Bürette in Etuis mit Zubehör um 20 Mk. Auf Wunsch kann ein passendes Stativ mit Quetschklammer dazu gegeben werden. (J. f. Gasbel. etc.; vom Vf. als Separatabdruck eingesandt.)

H. Schiff, Ueber eine *Farbenreaction des Harnstoffes*. (Gazz. Chim. 7. 348; Centralbl. 1877. 408.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Gewinnung des Thalliums; von R. Nietzki. Der in der sogenannten Staubkammer u. den Röhrenleitungen sich absetzende Flugstaub war von sehr verschiedener Beschaffenheit, sowohl was den Thalliumgehalt betrifft, als auch in Anbetracht seiner sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Es liessen sich hier zwei ganz scharf charakterisirte Sorten unterscheiden. Die eine derselben hatte fast das Aussehen von caput mortuum, war reichlich mit ausgebrannten Kiesstücken gemischt, und bestand zum grössten Theil aus einem Gemenge von basischem und neutralem schwefelsauren Eisenoxyd. Letzteres mochte etwa 30 p. c. des Flugstaubes ausmachen, und daher kam es, dass dieser sich nur zum geringeren Theile in Wasser löste. Diese erstere Species hatte sich namentlich in den dem Kiesofen zunächst liegenden Röhrentheilen und der Staubkammer abgelagert, und war viel thalliumreicher, aber auch in viel geringerer Quantität vorhanden als die andere, welche sich in den hinter der Staubkammer liegenden Röhrentheilen vorfand. Letztere war von weisslich grauer Farbe, zum grössten Theil in Wasser löslich und an der Luft zerfliesslich. Sie bestand vorwiegend aus neutralem schwefelsauren Eisenoxyd, etwas schwefelsaurem Eisenoxydul-Schwefelarsen nebst arseniger Säure, und war reichlich mit freier Schwefelsäure durchtränkt.

Der Thalliumgehalt der beiden Flugstaubsorten schwankt zwischen 0,1 u. 0,2 p. c. Doch hat Vf. kleine Quantitäten der ersteren Species in Händen gehabt, welche mehr als 1 p. c. davon enthielten. Die am häufigsten angewandte Methode zur Thalliumdarstellung und auch fast die einzige brauchbare ist diejenige von Crookes, welche auf der Schwerlöslichkeit des Thalliumchlorürs beruht. Letzteres, obwohl es sich schon in 500 Theilen kalten Wassers löst, ist in einem grösseren Salzsäureüberschusse äusserst schwer löslich. Versetzte man nun einen möglichst concentrirten Auszug des Flugstaubs mit etwa $^1/_5$ seines Volums concentrirter Salzsäure, so entstand nach einiger Zeit, namentlich bei starkem Rühren ein krystallinischer Niederschlag von Thalliumchlorür. Geringe Quantitäten von Salzsäure oder löslichen Chlormetallen bewirkten keine Fällung. Letzteres war insofern wichtig, als man bei Anwendung eines gewöhnlichen chlorhaltigen Wassers keinen Verlust durch Ausfallen des Chlorthallium zu befürchten hatte. Es gelang jedoch in keinem Falle, sämmtliches Thallium durch Salzsäure aus der Lösung abzuscheiden; denn als die vom Chlorthallium getrennte Flüssigkeit, nachdem das darin enthaltene Eisenoxyd vorher durch schweflige Säure reducirt

worden war, mit Jodkaliumlösung versetzt wurde, entstand reichlich der charakteristische, hellgelbe Niederschlag von Thalliumjodür. Eine quantitative Bestimmung ergab, dass in jedem Liter Flüssigkeit noch immer 0,15 bis 0,2 Grm. Thallium enthalten waren. Da die Auszüge, wie sie bei der Thalliumdarstellung im Grossen erhalten wurden, meistens 1 bis 2 Grm. im Liter enthielten, so entstand auf diese Weise ein Verlust von mindestens 10 p. c., welchen zu vermeiden im Interesse der Sache lag.

Da das Jodür die schwerlöslichste Verbindung des Thalliums ist, so lag der Gedanke an eine nachträgliche Fällung mit Jodkalium am nächsten. Da Eisenoxydsalze aus einer Jodkaliumlösung Jod abscheiden, wird eine Reduction derselben mit unterschwefligsaurem Natron gewöhnlich als vor der Fällung des Thalliumjodürs nothwendig bezeichnet. Eine solche Operation ist im Grossen jedoch fast unausführbar, sowohl wegen der grossen Menge des dazu erforderlichen Reductionsmittels, als auch wegen der bedeutenden Ausscheidung von Schwefel und Schwefelarsen, welche eine Filtration nothwendig macht. Vf. versuchte daher, ob sich diese Reduction der Eisenoxydsalze nicht vermeiden liesse, und versetzte direct die vom Chlorthallium abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Jodkaliumlösung. Es entstand Anfangs ein gelber Niederschlag, der sich in kurzer Zeit dunkel und schliesslich fast schwarz färbte. Die Flüssigkeit enthielt bei einem Ueberschusse des Fällungsmittels etwas freies Jod gelöst, war jedoch vom Thallium ziemlich vollständig befreit. Der dunkle Niederschlag erhält seine Farbe nicht, wie Vf. Anfangs glaubte, durch freies Jod, denn er giebt an Alkohol nichts davon ab, und riecht beim Trocknen an der Luft nicht danach. Beim Erhitzen auf 110°C. geht er jedoch in gelbes Jodür über, ebenso beim Behandeln mit unterschwefligsaurem Natron oder freiem Alkali. Es ist also wahrscheinlich eine höhere Jodverbindung, vielleicht ein Jodür-Jodid.

Vf. hat auf diese Weise noch eine erhebliche Menge Thallium gewonnen, welche bei früheren Operationen verloren ging. Namentlich jedoch erwies sich obige Methode brauchbar, wenn es sich darum handelte, verdünnte Auszüge des Flugstaubs auszunutzen. Die zuerst beschriebene Flugstaubsorte erforderte vor Allem ein nochmaliges Ausziehen mit Wasser, und Vf. war nicht immer in der Lage die erhaltenen dünnen Auszüge zum Auskochen neuer Quantitäten des Rohmaterials zu verwerthen. Nun zeigte die Erfahrung bald, dass in einer Flüssigkeit, die etwa nur 0,5 Grm. Thallium im Liter enthielt, auf Zusatz von Salzsäure gar kein Niederschlag entstand, und Vf. musste daher gleich zur Fällung mittels Jodkaliums schreiten. Die schliesslich hierauf begründete Methode war in ihrer praktischen Ausführung folgende:

In einem hölzernen Bottich von ca. 1000 Liter Capacität wurden 800 bis 1000 Kilo des Flugstaubs gegeben, das Gefäss mit Wasser fast gefüllt und die Masse durch Einleiten von Dampf zum Kochen erhitzt. Nach ca. 24 Stunden hatten sich die festen Bestandtheile abgelagert, und die darüber stehende klare braune Flüssigkeit, welche meistens ein spec. Gewicht von 1,5 besass, wurde mittels eines Hebers in einen zweiten Bottich abgezogen. Hier wurden etwa 200 Liter roher Salzsäure zugesetzt, und das Ganze einige Tage der Ruhe überlassen. Der im ersten Gefässe zurück gebliebene Rückstand wurde nochmals mit Wasser behandelt, und der erhaltene Auszug entweder zur Erschöpfung einer neuen Menge des Rohmaterials verwendet, oder sonst auf obige Weise mit Jodkalium gefällt. Der zuletzt übrigbleibende Rückstand enthielt, ausser Eisenoxyd, Bleisulphat und Sand, kleine silberglänzende Flitterchen, die sich schliesslich als Graphit zu erkennen gaben, und deren Anwesenheit dem Vf. so lange räthselhaft war, bis sie ihm durch Auffinden von eingesprengtem Graphit in den Kiesen aufgeklärt wurde — Die Flüssigkeit aus dem zweiten Gefässe wurde von dem am Boden abgelagerten Thalliumchlorür in ein drittes übergezogen und dort mit Jodkalium gefällt. Das noch sehr unreine Thalliumchlorür wurde auf einem Filter gesammelt, mit concentrirter Salzsäure etwas ausgewaschen und darauf in einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt. Durch Erhitzen wurde jetzt die Salzsäure und womöglich der Ueberschuss an Schwefelsäure verjagt, und aus der restirenden Masse das Thalliumsulphat mit Wasser ausgekocht. Letzteres konnte durch Krystallisation gereinigt werden, doch wurde in den meisten Fällen das Thallium aus den erhaltenen Lösungen direct mit Zink oder durch den galvanischen Strom reducirt. Die erhaltenen Thalliumjodürniederschläge wurden einige Zeit mit einer Schwefelnatriumlösung gekocht, wobei das Jod als Jodnatrium in Lösung ging und daraus wieder gewonnen werden konnte, während Thalliumsulphür im Rückstande blieb. Letzteres wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung wie oben behandelt.

Da die Reduction mit Zink stets befürchten lässt, etwaige Verunreinigungen des letzteren mit in das Thallium zu bringen, so hat sich Vf. dazu meistens des galvanischen Stromes bedient. Es ist zu diesem Zwecke jeder galvanoplastische Apparat brauchbar, am bequemsten ist es nach seiner Ansicht, in die Lösung eine oder mehrere Thonzellen, in denen sich ein amalgamirter Zinkkolben und verdünnte Schwefelsäure befindet, zu stellen. Ein an dem Zinkkolben befestigter Kupferdraht oder Blechstreifen taucht in die Thalliumlösung und bildet den negativen Pol. Die Reduction erfolgt sogleich und das Thallium scheidet sich in Form von schönen krystallinischen Blättern ab. Man ballt diese, sobald die Reduction vollendet ist, zu einem festen Klumpen zusammen, presst sie in einen eisernen Tiegel fest ein und schmilzt im Wasserstoffstrome zum Regulus. Ein Zusatz von Cyankalium, welcher oft empfohlen wird, ist hier durchaus unpraktisch, da letzteres erst bei beginnender Rothgluth schmilzt und das Thallium sich bei dieser Temperatur bereits stark verflüchtigt. Ebensowenig gelang es aus Thalliumjodür mit Cyankalium einen guten Regulus zu schmelzen.

Da das Thalliumoxalat beim Erhitzen regulinisches Metall hinterlässt, so hat Vf. später den

Wasserstoffstrom fortgelassen, und statt dessen etwas Oxalsäure in den Tiegel gegeben. Im Laufe der Arbeit war es ihm häufig darum zu thun, den Thalliumgehalt von Flüssigkeiten, so namentlich der das Thalliumsulphat enthaltenden Auszüge zu ermitteln, und er sah sich deshalb nach einer einfachen Bestimmungsmethode um. Fresenius schlägt vor, das Thallium mit Chamäleon zu titriren, doch ist diese Methode bei Gegenwart von Eisenoxydulsalzen oder schwefliger Säure natürlich nicht anwendbar. — Vf hat jedoch gefunden, dass sich das Thallium in nicht zu verdünnten Lösungen mit ziemlicher Genauigkeit mittels Jodkaliumlösung titriren lässt. Das Verfahren ist sehr einfach: Man lässt aus einer Bürette so lange Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalte in eine Thalliumlösung fliessen, als noch ein Niederschlag entsteht. Ist die letztere nicht zu verdünnt, das heisst, enthält sie nicht weniger als 0,5 p. c. Thallium, so fällt das Jodür als kräftiger Niederschlag aus, der sich beim Rühren ähnlich dem Chlorsilber zusammenballt und sich schnell zu Boden setzt. Die Flüssigkeit wird um so klarer, je mehr sich die Operation dem Ende nähert, u. die ganze Arbeit ist, wenn es nicht auf grosse Genauigkeit ankommt, in 5 Minuten beendet. Am zweckmässigsten nimmt man die Fällung in einer Glasschale von Uhrglasform vor, man sieht dann am Rande derselben die geringste Trübung, die ein Tropfen noch verursacht.

Sehr verdünnte Lösungen, z. B. die Flugstaubauszüge, wurden mit einem Jodkaliumüberschusse ausgefällt, der abfiltrirte Niederschlag, ohne auszuwaschen, in eine Schale gespritzt, unter Zusatz von Schwefelsäure bis zum Verjagen des Jods abgedampft, und der Rückstand wie oben mit Jodkaliumlösung filtrirt. Der Bequemlichkeit halber hat Vf. letztere so gestellt, dass 1 C.-C. davon 0,01 Grm. Thallium ausfällt. Es werden dann 8,13 Grm. Jodkalium im Liter nöthig. Da letzteres jedoch selten vollkommen rein ist, ist es räthlich die Lösung auf reines Thallium zu stellen. Man löst zu diesem Behufe 10 Grm. Thallium mit verdünnter Schwefelsäure zum Liter auf und erhält so die zum Stellen der Jodkaliumlösung sowie zum Zurücktitriren geeignete Thalliumlösung.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, hat Vf. einige Controlversuche angestellt, deren Resultate durchaus befriedigend genannt werden können.

Die einzige Fehlerquelle, die der Methode anhaftet, ist die geringe Löslichkeit des Thalliumjodürs. Bei concentrirten Lösungen kann man dieselbe als verschwindend klein betrachten, bei sehr verdünnten jedoch zeigt sich hier der Umstand, dass die Flüssigkeit auf Zusatz von Jodkaliumlösung sich noch trübt, wenn bereits ein nachweislicher Ueberschuss dieses Fällungsmittels vorhanden ist. Es beruht dieses auf der Thatsache, dass das Thalliumjodür in jodkaliumhaltigen Flüssigkeiten schwerer löslich ist, als in davon freien. Daraus entstehen nun meist zu hohe Resultate, und es ist daher räthlich, durch vorgehende Fällung das Thallium in concentrirtere Form zu bringen. Von denanderen, zur Darstellung des Thalliums zahlreich vorgeschlagenen Methoden sind die meisten entweder im Grossen nicht ausführbar, oder doch nur für gewisse Sorten des Rohmaterials anwendbar, oder doch nur für gewisse Sorten des Rohmaterials anwendbar. So schlägt Werther vor, den Flugstaub mit Sodalösung auszukochen. Abgesehen jedoch von den Unannehmlichkeiten des voluminösen Eisenoxydniederschlags, und dem starken Aufschäumen der Flüssigkeit, hat Vf. fast gar kein Thallium dabei in Lösung bekommen können. Vermuthlich ist dasselbe zum Theil noch als Schwefelthallium vorhanden, oder wird durch das nie fehlende Schwefelarsen in solches verwandelt.

In letzter Zeit veröffentlichte Stolba eine Methode, die von den bisherigen gänzlich abweicht. Derselbe lässt aus den durch Abdampfen concentrirten Flugstaubauszügen einen Thalliumthonerde- oder Eisenalaun krystallisiren. Wenn Stolba solche Alaunkrystalle erhielt, so hat er jedenfalls ein anderes, vor Allem sehr thalliumreiches Material in Händen gehabt. Allgemein anwendbar ist die Methode auf keinen Fall, denn es ist kaum anzunehmen, dass aus einer Flüssigkeit, die vielleicht 1 Thl. des fraglichen Alauns auf 100 Thle. fremder Salze enthält, sich der erstere durch Krystallisation abscheiden lässt. Vf. hat beim Verdampfen seiner Auszüge nur immer eine syrupartige Flüssigkeit erhalten, aus der sich nach und nach allerdings Krystalle abschieden, doch diese bestanden aus Eisenvitriol. Ganz anwendbar ist der Vorschlag von Stolba zur Reinigung des rohen Thalliumsulphats, dieses durch Zusatz von schwefelsaurer Thonerde in den Alaun zu verwandeln, welcher sich durch Umkrystallisiren sehr rein erhalten lässt.

Ebenso führte ein Versuch, das Thallium direct aus der Lauge mit Zink zu fällen, zu keinem günstigen Resultate, denn abgesehen von dem grossen Zinkverbrauche, und dem lästigen Arsenwasserstoffe, der dabei auftritt, wirkte das Zink gleichzeitig reducirend auf das vorhandene Eisenoxydsalz, und umgab sich nach kurzer Zeit mit einer Kruste von Eisenvitriolkrystallen, die jede fernere Einwirkung abschnitten.

Vf. hat nach dem oben beschriebenen Verfahren stets sehr reines Thalium erhalten, und meistens eine weitere Reinigung des rohen Thalliumsulphates als überflüssig befunden. Durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle enthielt die Lösung des letzteren fast nie, und im Falle ihrer Anwesenheit waren sie durch Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser schnell entfernt. Arsen und Quecksilber gehen jedenfalls bei der Zersetzung des Chlorthalliums fort, während Blei nicht in Lösung geht. Auffallend ist die bedeutende Menge von Gyps, die das rohe Chlorthallium stets enthält. Derselbe scheidet sich aus den Thalliumsulphatlösungen häufig krystallinisch ab. Die einzige Verunreinigung, die in dem Thallium zu finden war, war eine kaum nachweisliche Spur Eisen, die jedenfalls aus dem Tiegel herührte. Doch schien dem Vf. dieser Umstand nicht wichtig genug, um deshalb die Schmelzung in Porcellantiegeln vorzunehmen, zumal das Thalliumoxydul dieselben stark angreift, häufig sogar durchlöchert. (Arch. Pharm. [3] 7. 385.)

Ueber Bleiweiss, von G. W. Wigner und R. H. Harland. Der grösste Theil des in den Handel kommenden Bleiweisses dient zur Bereitung von Farbe und muss dasselbe, um für diese Anwendung tauglich zu sein 1. Deckkraft besitzen, d. h. die zu streichende Fläche derart bedecken, dass jedes Theilchen derselben davon überzogen ist; und 2. undurchsichtig sein, damit die ursprüngliche Farbe des Gegenstandes nicht durchschimmert. Es ist bekannt, dass das nach der holländischen Methode dargestellte Bleiweiss (beiläufig 90 p. c. der ganzen Production) diesen Anforderungen am meisten entspricht; eine andere Methode beruht auf der Ausfällung des Bleiweisses aus einer Bleilösung. Das natürlich vorkommende Weissbleierz oder der Cerusit kann mit Oel zu keiner Farbe angerieben werden; es ist mithin erwiesen, dass die ältere Ansicht, wonach das Bleiweiss wasserfreies metakohlensaures Bleioxyd sein sollte, eine ganz irrige ist. Es fragt sich nun, welches ist die eigentliche Zusammensetzung des Bleiweisses, und worauf beruht die verschiedene Güte der Sorten?

Sieht man von den Ansichten Watt's und Lefort's ab, welche den Niederschlag bei der Fabrication durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak beziehentlich als wasserfreies und wasserhaltiges metakohlensaures Bleioxyd ansehen, so findet man, dass H. Rose zuerst auf die Beimengung von Bleioxydhydrat in dem Niederschlage aufmerksam gemacht hat. Er gab folgende Zusammensetzung desselben an: 6 Aeq Bleicarbonat, 2 Aeq. Bleioxydhydrat und 1 Aeq. Wasser. Es können sich auch unter besonderen Umständen, die Rose näher beschreibt, nachstehende Zusammensetzungen des Niederschlages ergeben: 5 Aeq. Bleicarbonat + 2 Aeq. Bleioxydhydrat, oder 3 Aeq. Bleicarbonat + 2 Aeq. Bleioxydhydrat. Die von den Vff. gemachten Versuche lassen die Richtigkeit dieser Annahmen bezweifeln, und ebenso ist der Ansicht Watt's entgegen zu treten, demzufolge sich wasserhaltige Bleicarbonate durch die directe Einwirkung von Kohlensäure auf Bleioxydhydrat bilden und diese Carbonate amorph und vollständig undurchsichtig seien, während das durch Fällung erhaltene Carbonat ein Aggregat kleiner, durchscheinender krystallinischer Körner sei. Die Vff. glauben nach ihren Erfahrungen nicht, dass die directe Einwirkung von Kohlensäure wasserhaltiges Carbonat erzeugt, sondern blos eine Mischung oder auch eine schwache chemische Verbindung von Carbonat mit Hydrat, worin jedoch beide ihren specifischen chemischen Charakter beibehalten, so dass bei richtiger Fällung auch eine amorphe undurchsichtige Masse entsteht und kein krystallinischer Niederschlag.

Als Resultat ihrer mit fast 1000 Proben angestellten Untersuchungen stellen die Vff. fest, dass das Bleiweiss kein basisches Carbonat ist, sondern vielmehr eine Mischung von neutralem Carbonat mit Bleioxydhydrat, und dass der Werth des Bleiweisses als Farbe einzig von dem Verhältnisse, in welchem diese Substanzen mit einander gemengt sind, abhängt, mag es nun nach der einen oder nach der anderen Methode dargestellt worden sein. Betrachtet man die extremsten Fälle, so findet man, dass Bleioxydhydrat allein mit Oel sich allerdings verbindet und eine Art Farbe oder vielmehr Firniss bildet; aber nie wird derselbe die Fläche so decken, dass die Grundfarbe unsichtbar wird, sondern es wird der Anstrich als trüber Lack erscheinen. Besteht im entgegengesetzten Falle die Farbe nur aus Bleicarbonat, so bildet sie mit dem Oele eine Emulsion, welche, obwohl bis zu einem gewissen Grade undurchsichtig, doch die Fläche nur unvollständig bedeckt.

Man gelangt also zu dem Schlusse, dass die Mischung von Carbonat mit Hydrat unbedingt nöthig ist, wenn eine gute Farbe erzielt werden soll. Die Gegenwart des Bleioxydhydrates bewirkt die Bildung einer Farbe statt einer Emulsion. Das Carbonat muss zugegen sein, um der Farbe Deckkraft zu verleihen. Praktisch haben die Vff. dies auf folgende Weise festgestellt. Sie rieben reines Bleicarbonat sorgfältig zu Farbe und fanden, dass es zwar möglich war, die zu streichende Fläche damit zu überziehen, und dass auch eine gewisse Deckung erfolgte; aber der Anstrich wurde nicht trocken, die Grundfarbe der Fläche schimmerte noch durch und nach einigen Tagen war der Anstrich so pulverig geworden, dass ein einfaches Abwaschen bedeutende Mengen desselben hinwegnahm. Ferner wurde eine Probe reines Bleioxydhydrat mit Leinöl angerieben. Die so erhaltene Farbe zeigte keine Deckkraft, sie bildete vielmehr eine Art Firniss, wie ein Anstrich von Leinöl allein, wenn auch etwas trüber, verhüllte aber in keiner Weise die Grundfarbe der Fläche. Dass Leinöl mit Bleioxydhydrat eine wirkliche chemische Verbindung eingeht, beweist die dabei Statt findende, wenn auch geringe Wärmeentwickelung.

Nach diesen Versuchen mit den einzelnen Bestandtheilen stellten die Vff. mehrere Hundert andere Versuche mit Mischungen von Carbonat und Hydrat an und fanden, dass eine gute Farbe nur dann erhalten werden kann, wenn das Verhältniss dieser beiden Bestandtheile innerhalb bestimmter Grenzen bleibt. Analysen von einer grossen Anzahl der besten Bleiweisssorten des Handels haben dies bestätigt, und schon Muter in seinem neuen Werke „Pharmaceutische Chemie" scheint praktisch das beste Verhältniss erprobt zu haben, d. h. 3 Aeq. Bleicarbonat und 1 Aeq. Bleioxydhydrat, welches ziemlich genau dem von Vff. gefundenen entspricht. Diese Thatsachen scheinen auch eine Erklärung dafür bieten zu wollen, weshalb Zinkweiss, Magnesia, als Carbonat oder Oxyd, und andere ähnliche Substanzen nicht mit Vortheil als Farben benutzt werden können. Das Bleiweiss als Farbe enthält eine wirklich chemische Verbindung, in welcher ungefähr 75 p. c. des Bleicarbonates aufgelöst sind, und eine solche Farbe hat unfraglich eine grössere Deckkraft als irgend eine andere bis jetzt bekannte. So lange man kein Mittel hat, Zinkoxyd oder andere Substanzen in derselben Weise in einer chemischen Verbindung aufzulösen, werden diese Farben nie in Dauerhaftigkeit und Deckkraft mit dem Bleiweiss wetteifern können, und alle Versuche, die man

anstellen würde, um durch Ausfällen des ganzen Bleigehaltes einer Lösung als Carbonat ein grösseres Ausbringen an Bleiweiss zu erhalten, würden nur eine Farbe von geringerer Deckkraft liefern, als sie die wirklich echte Waare besitzt. (Sc. Amer. Suppl. 1877. 1187; Pol. J. **226**. 82.)

Nordhäuser Schwefelsäure. Die in grösserem Maassstabe auf den k. Muldenhütten bei Freiberg angestellten Versuche zur Herstellung der Nordhäuser Schwefelsäure nach dem Verfahren von Cl. Winkler in Freiberg haben bisher befriedigende Resultate nicht ergeben. Der Hauptfehler scheint der zu sein, dass die Platinröhren, in denen der Asbest zum Glühen erhitzt wird und worüber man einen Strom schwefliger Säure leitet, behufs deren Regenerirung zu Schwefelsäureanhydrid, sehr bald angegriffen und zerstört werden. Der Grund dieses Uebelstundes dürfte lediglich auf den Gehalt an Arsenik der zu dieser Fabrication verwendeten Schwefelsäure zurückzuführen sein; denn obgleich man auf den dortigen Hütten durch Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoffgas die Arsenverbindungen aus der Schwefelsäure ausfällt, so ist es bisher noch nicht gelungen, auf diese Weise die Schwefelsäure absolut arsenfrei zu erzielen; es greifen aber bekanntlich Arsenverbindungen Platin bei hoher Temperatur merklich an. Die Versuche werden nun dahin geführt, eine möglichst arsenfreie Schwefelsäure herzustellen, und hofft man damit günstige Erfolge zu erreichen und das geniale Winkler'sche Verfahren dann im Grossen mit Vortheil auszubeuten. Die Stark'schen Werke in Böhmen, welche bekanntlich die Nordhäuser Schwefelsäure in grossartigem Maassstabe aus Alaunschiefer herstellen und damit diesen Artikel seit langer Zeit monopolisiren, bringen übrigens neuerdings das reine Anhydrid der Schwefelsäure in den Handel und zwar eine wasserfreie Schwefelsäure in fester Form. Sie liefern dieselbe in zugelötheten Weissblechbüchsen (bekanntlich greift wasserfreie Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei Feuchtigkeitsabschluss Metalle und speciell Zinn nicht an) und ist diese Verpackungsmethode jedenfalls höchst practisch und der bisher üblichen, den bekannten Kisten mit Oleumflaschen, namentlich bei weitem Transporte entschieden vorzuziehen. Durch die stetig fortschreitende Entwickelung der Alizarinindustrie ist das Bedürfniss nach wasserfreier Schwefelsäure ein wachsendes geworden und bietet namentlich der Umstand, dass bei genannter Industrie die Ausbeute an Alizarin eine um so grössere ist, je concentrirter die hierbei verwendeten Oxydationsmittel sind, eine nicht unwesentliche Vervollkommnung dieses neuen Industriezweiges. (D. Ind.-Ztg. 1877. 405.)

Die Probirung von Blicksilber auf den Gold- u. Silbergehalt, von O. Lindemann. Auf den Unterharzer Hüttenwerken zu Oker wird das Blicksilber vor seiner Weiterverarbeitung stets auf den Gehalt an Gold und Silber geprüft. Die Probenahme geschieht in der üblichen Weise auf der Hütte; auch wird das Granuliren der Proben unter Vermeidung des Brennens von Seiten der Hütte besorgt. Es ist also das dem Laboratorium in versiegelten Büchsen zugehende Probematerial jederzeit zur Untersuchung geeignet u. bedarf keiner weiteren Vorbereitung. Die folgenden vom Vf. nach dem Gay-Lussac'schen und Volhard'schen Verfahren (1874. 407) ausgeführten Versuche sind mit Blicksilber angestellt worden, welches zu verschiedenen Zeiten auf den einzelnen Hüttenwerken durch Abtreiben von Werkblei gewonnen war; die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus mindestens zwei unter einander übereinstimmenden Versuchen. Die Titerbestimmung beider Lösungen, sowohl der Kochsalz- wie der Rhodankaliumlösung, wurde stets vorangeschickt, wenn zwischen der Beendigung einiger Proben u. der Einsendung neuer ein längerer oder kürzerer Zeitraum lag. Auch diente die Volhard'sche Probe stets als Vorprobe, um aus dem Ergebnisse derselben diejenige Blicksilbermenge zu berechnen, welche die Concentration der Kochsalzlösung vorschreibt.

Silbergehalt	
nach Volhard	nach Gay-Lussac
93,75 p. c.	93,73 p. c.
93,84	93,37
95,00	94,99
95,80	95,88
93,75	93,77
94,30	94,26
94,31	94,29
93,47	93,48
93,22	93,27
94,97	94,99

Die Genauigkeit der Resultate ist wie bei allen maassanalytischen Methoden so auch bei der Volhard'schen abhängig von der richtigen Beschaffenheit der Messgefässe, sowie von der Richtigkeit der titrirten Lösungen, und ist daher in diesem Falle der Wirkungswerth der Rhodansalzlösung mit grösster Genauigkeit festzustellen. Ferner sind bei späteren Silberproben möglichst dieselben Bedingungen einzuhalten wie bei der Titerstellung selbst. Zur Ermittelung des Wirkungswerthes einer empirisch dargestellten Rhodankaliumlösung bedient man sich nach Volhard einer Silberlösung

von bestimmtem Gehalte, welche man durch Auflösen von 10 Grm. chemisch reinem Silber in der erforderlichen Menge chlorfreier Salpetersäure und Verdünnen der Lösung auf 1 Lit. bereitet hat. Von dieser Flüssigkeit, die später in einer anderen, gut verschliessbaren Flasche vor Licht geschützt aufzubewahren ist, werden 50 C.-C. in ein Becherglas gebracht, mit dem 3 bis 4fachen Volum Wasser verdünnt und 5 C.-C. einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (1:10) hinzugefügt. Man lässt nun unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe aus einer bis zum Nullpunkte gefüllten, in 0,1 C.-C. getheilten 50 C.-C.-Bürette Rhodankaliumlösung Anfangs rascher, zuletzt tropfenweise zufliessen, bis durch den letzten Tropfen eine bleibende röthliche Färbung der Flüssigkeit eintritt.

Waren zu diesem ersten Versuche 50 C.-C. oder auch nur annähernd 50 C.-C. Rhodankaliumlösung erforderlich, so hat dieselbe die richtige Concentration; wurden dagegen weniger verbraucht, so berechnet man die Wassermenge, welche der gesammten Rhodankaliumlösung zugesetzt werden muss, um die gewünschte Verdünnung zu erzielen. Jetzt wiederholt man den Versuch noch 2 oder 3 Mal in der angegebenen Weise und notirt die verbrauchten Volume Rhodankalium, welche genau übereinstimmen müssen. Sie entsprechen der in 50 C.-C. Silberlösung enthaltenen Silbermenge und bilden die Grundlage zur Berechnung späterer Resultate.

Um nun mit der Bestimmung des Feinsilbergehaltes gleichzeitig die des Goldgehaltes zu vereinigen, operirt Verfasser mit dem von der Hütte übersandten Materiale wie folgt: Auf einer chemischen Wage werden etwa 10 Grm. Blicksilbergranalien von Linsengrösse genau abgewogen und in einem Digerirkölbchen von 200 bis 250 C.-C. Inhalt und schlanker birnenförmiger Gestalt mit etwa 50 C.-C. reiner chlorfreier Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf dem Sandbade so lange erwärmt, bis die Einwirkung der Säure beendet ist und keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Hierauf verdünnt man mit destillirtem Wasser, wartet, bis sämmtliches Gold sich vollständig am Boden des Kölbchens angesammelt hat und giesst die klare Silbernitratlösung vorsichtig unter Vermeidung jeglichen Verlustes in eine bereit gehaltene Literflasche. Das im Lösegefässe zurückbleibende Gold wird noch einige Male in derselben Weise wie zuvor, jedoch mit geringeren Mengen Salpetersäure, digerirt und durch vorsichtiges Decantiren zuletzt mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis der Literkolben fast bis zur Marke angefüllt ist und in einer Probe der abgegossenen Flüssigkeit kein Silber mehr nachgewiesen werden kann. Jetzt füllt man das Kölbchen vollständig mit Wasser bis zum Rande, der, wenn er mit Fett bestrichen war, zuvor wieder gereinigt werden muss, deckt einen Porcellantiegel mittlerer Grösse über die Oeffnung des Kölbchens und dreht beide über einer flachen Porcellanschale rasch um, so dass zunächst der Tiegel bis zu einer bestimmten Höhe mit Wasser gefüllt wird, nach und nach aber auch sämmtliches Gold vermöge seiner Schwere langsam durch den Hals des Kölbchens in den Tiegel gelangt. Ist Letzteres vollständig erreicht, so kommt es darauf an, mit einiger Geschicklichkeit durch eine rasche seitliche Bewegung das mit Wasser fast gefüllte Kölbchen vom Tiegel zu entfernen, ohne dass durch stürmischen Wasserausfluss Goldtheilchen aus dem Tiegel geschleudert werden, die sich jedoch zunächst in der geräumigen Porcellanschale wieder finden würden. Die richtige Form des Kölbchens, die richtige Länge und Weite seines Halses, sowie vor Allem die geschickte Manipulation des Probirers helfen über diese geringe Schwierigkeit rasch hinweg. Das im Tiegel befindliche Gold wird nun, nachdem das Wasser vorsichtig abgegossen ist, bei mässiger Wärme getrocknet, über der Spiritusflamme erhitzt und im Exsiccator erkalten gelassen. Alsdann bestimmt man mit Hülfe einer chemischen Wage das Gewicht desselben bis auf 0,2 Mgrm. genau.

Hierauf schreitet man zur Untersuchung der Silberlösung, deren Volum zunächst genau auf 1 Liter zu verdünnen ist. Da hierzu natürlich nur abgemessene Volume der Lösung verwendet werden, so zieht Vf. es vor, um sich von etwaigen Fehlern der Messgefässe unabhängig zu machen, die Verdünnung der Silberlösung stets in derselben Literflasche vorzunehmen, welche auch zur Darstellung der sogen. Normalsilberlösung gedient hatte, und, falls mehrere Bestimmungen gleichzeitig neben einander auszuführen sind, die Lösungen sofort, nachdem sie auf 1 Liter verdünnt und durch Umschütteln gemischt sind, wieder in andere völlig trockene, oder mit der Silberlösung zuvor ausgespülte Glaskolben zu giessen. Ebenso benutzt Vf. stets ein und dieselbe Bürette und Pipette von 50 C.-C. Inhalt und operirt mit der zu untersuchenden Silberlösung überhaupt genau in derselben Weise, wie bei der oben beschriebenen Bestimmung des Titers, indem mit derselben stets mehrere Versuche hinter einander ausgeführt werden, welche über den wirklichen Verbrauch der Rhodankaliumlösung und somit über den wahren Silbergehalt der Lösung resp. der angewendeten Menge Substanz keinen Zweifel lassen.

Vf. theilt noch einige nach vorstehendem Gange ausgeführte Versuche mit und bemerkt, dass die niedrigen Silbergehalte der 3. und 5. Probe (in der folg. Tabelle) ihren Grund in dem Vorhandensein einer verhältnissmässig grösseren Menge Blei hatten, welche sich schon auf Zusatz des schwefelsauren Eisenoxydes zur anfangs wasserhellen Silbernitratlösung durch eine milchige Trübung zu erkennen gab, aber ebenso wenig wie geringe Kupfermengen die Genauigkeit des Titrirverfahrens beeinträchtigte. Die verbrauchten Volume Rhodankaliumlösung, von welcher 100 C.-C 0,99356 Grm. Silber fällten, waren auch hier bei öfterer Wiederholung des Versuches constant. Bezüglich der Reinheit des abgeschiedenen Goldes ist zu erwähnen, dass, trotz der dreimaligen Behandlung desselben mit kochender chlorfreier Salpetersäure ein geringer Rückhalt an Silber nicht umgangen werden konnte.

Angewendete Menge Blicksilber, zu 1000 C.-C. gelöst	Ausbeute an Gold		Verbrauchtes Rhodankalium zu 50 C.-C. Silberlösung 100 C.-C. Rhodankal. = 0,99356 Silber	Berechneter Feinsilbergehalt für 50 C.-C. Lösung = 1/20 der angewendeten Blicksilbermenge	
Grm.	Mgrm.	p. c.	C.-C	Mgrm.	p. c.
9,9804	28,9	0,289	47,2	468,96	93,976
10,0060	30,3	0,302	47,2	468,96	93,735
10,0414	73,6	0,732	43,5	432,20	86,083
10,0046	32,1	0,320	47,85	475,42	95,039
10,0544	23,4	0,232	46,35	460,52	91,604

(Polyt. Journ. **226.** 66.)

Darstellung von Allylen aus Bromcitrabrenzweinsäureanhydrid, von E. Bourgoin. Wenn man dieses Anhydrid in Wasser löst und die Lösung mit Ammoniak sättigt, so kann man durch Silbernitrat darin einen Niederschlag erzeugen, welcher Anfangs beim Umschütteln verschwindet, aber bei Anwendung dieses Reagens im Ueberschusse in reichlicher Menge wieder auftritt. Dieses Salz verändert sich in Wasser vertheilt sehr bald und wird beim Kochen schwarz. Vf. hat die Ursache dieser Veränderung studirt, indem er das Salz einige Stunden lang in geschlossenem Gefässe auf 130° erhitzte. Beim Oeffnen der Röhren entwickelt sich eine reichliche Menge von Gas, welches nach Entfernung der Kohlensäure, mit der es gemischt war, mit weisser, stark leuchtender Flamme brannte und einen starken knoblauchartigen Geruch besass. Dasselbe wird durch Brom vollständig absorbirt. Mit alkoholischem Kupferchlorür giebt es einen gelben charakteristischen Niederschlag. Es ist demnach Allylen, was auch durch die Analyse bestätigt wurde. Nach Kekulé giebt das Anhydrid der Bromcitraconsäure unter gleichen Umständen ebenfalls Allylen. Vf. bemerkt, dass das bromcitrabrenzweinsaure Silber die Elemente des Bromsilbers, der Kohlensäure und des Allylens enthält:

$$C_{10}H_4AgBrO_8 = AgBr + 2\,CO_2 + C_6H_4.$$

Der Versuch wurde mit diesem sauren Salze wiederholt. Als man dasselbe 15 Stunden lang auf 110° in wässeriger Lösung erhitzte, entstand nur eine sehr geringe Menge von Gas, welches ein Gemisch von Kohlensäure und Allylen war. In der Röhre fand man einen Niederschlag von Bromsilber und eine farblose Flüssigkeit, welche eine neue organische Säure enthielt, mit deren Studium Vf. beschäftigt ist. (C. r. **85.** 710.)

Untersuchung über die Bildung des salicylsauren Eisens, von Barilari. Erwärmte Salicylsäurelösung wirkt bei Luftabschluss unter Wasserstoffentwickelung auf Eisenfeile ein. Es entsteht eine nur schwach grünlich gefärbte Lösung eines Eisenoxydulsalzes, welche sich bei Luftzutritt oxydirt und granatroth färbt. Durch Kochen der Oxydulsalzlösung scheidet sich ein grünliches basisches Salz in Flocken ab, welche sich bei Luftzutritt unter Oxydation auflösen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1746.)

Technische Notizen.

Gewinnung von Nickel aus seinen Erzen, von W. R. Lake. (Engl. Pat.) Das Verfahren bezieht sich insbesondere auf ein aus Neu-Caledonien stammendes Nickelerz, das 12—20 p. c. Nickeloxyd enthält. Das pulverisirte Erz wird mit einem der üblichen Flussmittel und mit seinem Gewichte Kohlenstaub innig gemengt, unter Zuhülfenahme von Terpentin, Petroleum etc. in kleine Kugeln geformt, und diese werden in mit Kohlenstaub ausgefütterten Tiegeln ausgeschmolzen. Die Abscheidung des Metalles mag aber auch im Hohofen oder auf dem Frischherde bewerkstelligt werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1760.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 50. **Chemisches Central-Blatt.** 12. December 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

F. W. Clarke, Bestimmung des *spec. Gew. verschiedener Substanzen.* Im Laboratorium des Vfs. sind in vergangenem Jahre die spec. Gewichte einer grösseren Anzahl chemischer Verbindungen bestimmt worden und zwar von folgenden Autoren mit folgenden Resultaten: **H. B. Fullerton:** BaJ_2O_6, gefällt und sorgfältig entwässert 5,2179, 5,1853, 5,2855 bei 18°; $AgJO_3$ gefällt 5,4023 bei 16,5°; dasselbe Salz aus Ammoniak umkrystallisirt 5,6475 bei 14,5°; PbJ_2O_6 gefällt 6,1783 bei 19° und 6,1322 bei 21°; NH_4JO_3, kleine Krystalle, 3,3085 bei 21° u. 3,3372 bei 12,5°; BiJ_3 5,9225 bei 16° und 5,8813 bei 17,5°. — **W. L. Dudley:** K_2NiCy_4,H_2O 1,875 bei 11° und 1,871 bei 14,5°; $K_2PtCy_4,3H_2O$ 2,5241 bei 13° und 2,4548 bei 16°; NH_4CyS 1,299 und 1,316 bei 13°; $K_6CrCy_{12}S_{12},8H_2O$ 1,7051 bei 17,5°; 1,7107 bei 16°; $K_2PtCy_6S_6$ 2,370 bei 19° und 2,342 bei 18°; Nitroprussidnatrium 1,6869 bei 25°. — **H. Lews:** $NiN_2O_6,6H_2O$ 2,065 bei 14° und 2,037 bei 22°; $ZnN_2O_6,6H_2O$ 2,063 bei 13° und 2,067 bei 15°; $CdN_2O_6,4H_2O$ 2,450 bei 14° und 2,460 bei 20°; $BiN_3O_9,5H_2O$ 2,823 bei 13°. — **E. D. Storer:** $KBrO_3$ 3,323 bei 19°, $AgBrO_3$ 5,1983 bei 16° und 5,2153 bei 18°; $BaBr_2O_6$ 4,0395 bei 17° u. 3,9918 bei 18°. — **L. T. Richardson:** $CaS_2O_3,6H_2O$ 1,8715 bei 13,5° u. 1,8728 bei 16°; $SrS_2O_3,6H_2O$ 2,1566 und 2,1991 bei 17°, BaS_2O_3,H_2O 3,4461 bei 16° und 3,4486 bei 18°. — **J. L. Davis:** Na_2WO_4 4,1743 bei 20,5° und 4,1833 bei 18,5°; $Na_2WO_4,2H_2O$ 3,2588 bei 17,5° und 3,2314 bei 19°; $BaWO_4$ 5,0035 bei 13,5° und 5,0422 bei 15°; $NiWO_4$ 6,8846 bei 20,5° und 6,8522 bei 22°. — **F. O. Marsh:** $BaMoO_4$ 4,6569 bei 17,5 und 4,6483 bei 19,5°; $SrMo_4$ 4,1554 bei 20,5° u. 4,1348 bei 21°. — **C. A. Mohr:** $BaP_2H_4O_4,H_2O$ 2,8718 bei 10° und 2,8971 bei 17°; $MgP_2H_4O_4,6H_2O$ 1,5886 bei 12,5 und 1,5681 bei 14,5°; $NaPO_3$, dargestellt durch Erhitzen von Natriumammoniumphosphat, 2,4756 bei 19,5° und 2,4769 bei 18°; KPO_3 dargestellt durch Erhitzen von gewöhnlichem phosphorsauren Kalium 2,2639 und 2,2513 bei 14,5°; Na_3PO_4 2,5111 bei 12° und 2,5362 bei 17,5°; $Na_4P_2O_7,10H_2O$ 1,7726 bei 21°. — **E. O. Abbot:** $MgCrO_4,7H_2O$ 1,7613 bei 16°; $(NH_4)_2CrO_4$ 1,9138 und 1,9203 bei 12°; $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 2,1223 bei 16° und 2,1805 bei 17°; Na_2CrO_4 2,7358 bei 12° und 2,7104 bei 16,5°; $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2,6H_2O$ 1,8278 u. 1,8595 bei 16°; $K_2Mg(CrO_4)_2,H_2O$ 2,5804 bei 19° und 2,5966 bei 19,5°. — **G. W. Lewis:** $Mn_2P_2O_7$ 3,5847 bei 20° und 3,5742 bei 26°, $Mg_2P_2O_7$ 2,598 bei 22° und 2,559 bei 18°; ZnP_2O_7 3,7538 und 3,7574 bei 23°; $Co_2P_2O_7$ 3,746 bei 23° und 3,710 bei 25°; $Ni_2P_2O_7$ 3,9303 bei 25° und 3,9064 bei 27°. — **Hellena Stallo:** $Mn_2As_2O_7$ 3,6832 und 3,6927 bei 23°, 3,6625 bei 25°; $Zn_2As_2O_7$ 4,7034 u. 4,6989 bei 21°; $Mg_2As_2O_7$ 3,7305 bei 15° und 3,7649 bei 18°; $BeSO_4,4H_2O$ 1,6743 bei 22°. — **E. P. Bishop:** $CrK_3C_6O_{12},3H_2O$ 2,1039 bei 23° und 2,1464 bei 24°; $SnCl_2,2H_2O$ 2,634 bei 24°. — **A. E. Heighway:** $HgJ_2.CuJ$ 6,1602 bei 15° und 6,1412 bei 13°; $HgCl_2$, $Am_3Cr_2O_7,H_2O$ 3,2336 bei 21° und 3,1850 bei 18°. — **J. Hagemann:** $Hg(C_2H_3O_2)_2$ 3,2544 bei 22° und 3,2861 bei 23°. (Amer. J. of sc. and arts [3] **14.** 281.)

G. Pisati, Ueber die *Ausdehnung, Capillarität u. Viscosität des geschmolzenen Schwefels.* (Gazz. Chim. **7.** 337; Ber. Chem. Ges. **10.** 1745.)

F. W. Clarke, Ueber *Kobalt- und Nickeljodat.* (Amer. Journ. of sc. and arts [3] **14.** 280.)

C. G. Lindbom, Ueber *Cyanverbindungen des Goldes.* Die nächste Veranlassung zu dieser Untersuchung war die von Blomstrand schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtung über das Vermögen der Golddoppelcyanüre additive Verbindungen zu geben. Es sind jedoch auch die einfachen Salze bisher ziemlich unvollständig bekannt. Nach dem positiven Metalle geordnet werden folgende Salze genauer untersucht. Aurocyankalium, $KCy.CyAu$. Himly's Methode mit Knallgold zeigte sich immer als die beste. Das reine Salz enthält kein Wasser. Auricyankalium, $KCy.CyAuCy_2 + 1^1/_2 aq$. Bildet sich ausschliesslich, wenn das angewandte Goldchlorid völlig neutral ist. Bei freier Säure tritt mit Cyankalium eine Zersetzung ein unter Bildung von Knallgold, woraus sich die gleichzeitige Entstehung von Aurosalz (Glasford und Napier) genügend erklärt. Der Wassergehalt wird gewöhnlich doppelt niedriger angenommen. Jodauricyankalium, $KCy.CyAuJ_2 + aq$, ist früher vom Vf. analysirt worden. Bromauricyankalium, $KCy_2AuBr_2 + 3aq$. Chlorauricyankalium, $KCy_2AuCl_2 + aq$, ist, wie Vf. seinerseits bemerkte, nicht direct, wohl aber leicht aus dem Jodsalze mit Chlor zu erhalten. Aurocyannatrium, $NaCy_2Au$. Jodauricyannatrium ist kaum rein zu erhalten. Bromauricyannatrium, $NaCy_2AuBr_2 + 2aq$, direct mit Brom. Aurocyanammonium, $AmCy_2Au$. Schon bei 100° wird Cyanammonium abgegeben, bei 150° vollständig. Aurocyanbarium, $Ba\begin{matrix}Cy.CyAu\\Cy.CyAu\end{matrix} + 2aq$, mit den entsprechenden Auriverbindungen von Jod, $BaCy_4Au_2J_4 + 10aq$, Brom, $BaCy_4Au_2Br_4 + 10aq$, und Chlor, $BaCy_4Au_4Cl_4 + 8aq$. Aurocyanstrontium, $SrCy_4Au_2 + 3aq$, Jod-, Brom- und Chlor Auricyanstrontium mit resp. 10, 7—10 und 8 aq. Aurocyancalcium, $CaCy_4Au_2 + 3aq$, Jod- und Bromauricyanstrontium, beide mit 10 aq. Aurocyancadmium wasserfrei, Bromauricyancadmium, $CdCy_4Au_2Br_4 + 6aq$. Aurocyanzink wasserfrei, Brom- und Chlor-Auricyanzink mit 8 und 7 aq. Aurocyankobalt, Auricyankobalt, $CoCy_4Au_2Cy_4 + 9aq$, Jod- und Brom-Auricyankobalt mit 10 und 9 aq. Die beiden Wasserstoffsäuren $HCy.CyAu$ und $HCy.CyAu, Cy_2 + 1^1/_2 aq$ liessen sich wegen eintretender Zersetzung nicht in fester Form genügend rein zur Analyse erhalten. Dass doch Himly's Goldcyanid, $Au_2Cy_6 + 6aq$, jedenfalls, wie schon Gmelin bemerkt, die Auricyanwasserstoffsäure enthält, wurde durch die Reactionen des Körpers ausser Zweifel gestellt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1725.)

4. Organische Chemie.

A. Villiers, Ueber die *sauren Acetate.* Vf. spricht sich gegen die von Lescoeur (S. 418) gemachten Bemerkungen aus. (C. r. **85.** 755.)

Weith, Ueber die *Einwirkung von Schwefelsäure auf Aepfelsäure.* Aepfelsäure wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit bis zur Siedetemperatur 135° eingekocht. Da bei dieser Temperatur Gasentwickelung eintrat, wurde das Gemisch nunmehr bis zur Beendigung der Reaction am Rückflusskühler erhitzt. Unter totaler Zersetzung der Aepfelsäure entstanden Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aldehyd. (Letzteres war durch Ueberführung in Essigsäure und Analyse von deren Silbersalz nachgewiesen.) Die Zersetzung wird durch folgendes Schema ausgedrückt:

$$\text{I. } CO_2H—CHOH—CH_2—CO_2H = CO + CO_2 + CH_3—CH(OH)_2$$
$$\text{II. } CH_3—CH(OH)_2 = H_2O + CH_3—CHO.$$

Die Reaction entspricht dem Zerfallen der Aethylidenmilchsäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure und es ist nicht undenkbar, dass in erster Linie die Aepfelsäure unter Kohlensäureabgabe in Milchsäure übergeht:

$$CO_2H—CHOH—CH_2—CO_2H = CO_2—CO_2H—CH_3,$$

welche letztere unter dem Einflusse der Schwefelsäure in bekannter Weise in Aldehyd und Ameisensäure, resp. Kohlenoxyd, gespalten wird. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1744.)

H. Schiff, Ueber eine *eigenthümliche Modification des Borsäureäthers.* (Gazz. Chim. **7.** 356; C.-Bl. 1877. 435.)

V. Meyer, Ueber die *Umwandlung des Chlorales in Dichloressigsäure.* Vf. macht auf die Erklärung aufmerksam, welche er von dieser Umwandlung schon vor längerer Zeit im Handwörterbuche **2.** 595 gegeben hat. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1740.)

W. Alexejeff, Ueber die *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Propylaldehyd.* Vf. hat durch Sättigen einer wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Propylaldehydlösung mit H_2S eine in Wasser aufschwimmende farblose Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome (auf dem Wasserbade) analysirt wurde und dabei folgende Werthe gab: $C = 55,26$ und 55,12; $H = 9,14$ und 9,30; $S = 23,12$. Aus diesen analytischen Belegen glaubt er die Formel $C_3H_6O + C_3H_6S$, welche 54,54 p. c. C, 9,09 p. c. H und 24,24 p. c. S verlangt, ableiten und den gefundenen grösseren Kohlenstoffgehalt, wie den kleinen Schwefelgehalt einer geringen Beimengung von unverändertem Propylaldehyd zuschreiben zu können. — Durch weitere Einwirkung von SH_2 wurde ein schwer bewegliches, in Wasser untersinkendes Liquidum von demselben, für die Thioaldehyde charakteristischen Geruche

erhalten. Die Untersuchung dieser Substanz ist noch nicht abgeschlossen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1739.)

Tscherniak, Ueber das *Dibromäthylcarbylamin.* Man nimmt gewöhnlich in den Carbylaminen die Gegenwart von zweiwerthigem Kohlenstoff an und bezeichnet diese Substanzen durch die allgemeine Formel R—N=C, in welcher R ein Alkoholradical bedeutet. Gautier hat zu Gunsten dieser Annahme, welche übrigens sehr gut die Isomerie zwischen den Carbylaminen und den Nitrilen erklärt, ein Argument geliefert durch Transformation des Methylcarbylamins in Isocyanmethyl, dessen Formel H_3C—N=CO ist. Vf. hat die Einwirkung von Brom auf die Carbylamine studirt. Wenn diese Verbindungen wirklich freie Affinitäten haben, so müssen sie allen Analogien zufolge zwei Atome Brom an das nicht gesättigte Kohlenstoffatom fixiren. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. 1 Mol. Aethylcarbylamin wurde mit 1 Mol. Brom in kleinen Mengen versetzt, darauf mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und abgekühlt. Das Brom verschwand augenblicklich und das Product blieb farblos, so lange als kein Brom im Ueberschusse vorhanden war. Man erhitzte hierauf im Sandbade, um den grösseren Theil des Schwefelkohlenstoffes zu verjagen, und entfernte die letzten Spuren desselben durch Verdampfen im Vacuum. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $NC_2H_5Br_2$ gut übereinstimmten. Das Dibromäthylcarbylamin ist eine dichte farblose Flüssigkeit, deren Geruch schwach an den der Carbylamine erinnert. Es ist bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar, zersetzt sich langsam an feuchter Luft unter Entstehung eines Gases, dessen Eigenschaften an Kohlenoxychlorid erinnern. Es kann als Aethylcyanat betrachtet werden, in welchem der Sauerstoff durch Brom ersetzt ist. Wie dieser letztere Körper und wie die Carbylamine von denen es abstammt, verbindet es sich mit den Wasserstoffsäuren, zu sehr wenig beständigen Körpern. (C. r. **85.** 711.)

J. Guareschi, Ueber das *Asparagin.* Beim Eindunsten der gemischten wässrigen Lösungen von Asparagin und Kaliumcyanat bleibt eine syrupöse Masse, welche, in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure von 1,12 übersättigt, nach einiger Zeit eine reichliche Krystallisation eines Körpers absetzt; den man aus Wasser umkrystallisirt und hierdurch in harten farblosen Prismen erhält. Die Analyse ergiebt die Zusammensetzung des *Succinursäureamids*, gebildet nach der Gleichung:

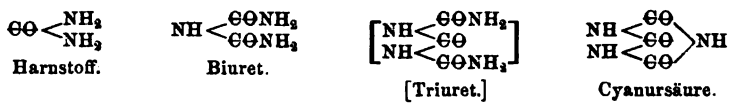
$$\text{CO.NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH.NH}_2\text{—CO}_2\text{H} + \text{KCON} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{CO.NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH.NH.CO.NH}_2\text{—CO}_2\text{H}.$$

100 Thle. Wasser lösen bei 23° 5,4 Thle., fast unlöslich in Aether und Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt sauer und treibt die Essigsäure aus Kupferacetat aus. Schmilzt bei 137 bis 138° unter Zersetzung, indem ein Theil, unter Wasserverlust, in das bereits früher von Grimaux und dem Vf. durch Schmelzen von Asparagin mit Harnstoff erhaltene Amidomalylureid, CO.NH_2—CH_2—CH.NH.CO.NH—CO, übergeht. Die diesem Amid entsprechende Malylureidsäure, CO_2H—CH_2—CH.NH.CO.NH—CO, wird erhalten, indem man Amidosuccinursäure mit dem 4—5fachen Gewicht Salzsäure von 1,12 kocht und eindampft und den Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Die Amidosuccinursäure entwickelt mit fixen Alkalien Ammoniak, aber es ist dem Vf. bis jetzt nicht gelungen, die entsprechende zweibasische Säure darzustellen. — Die Einwirkung von Sulphoharnstoff und Asparagin führt wegen der leichteren Zersetzbarkeit des Sulphoharnstoffs zu weniger leicht zu reinigenden Verbindungen, welche Vf. noch nicht genügend untersuchen konnte. Unter diesen Verbindungen scheint sich indessen das jener zweibasischen Säure entsprechende Sulphoderivat zu befinden. Es wird noch vom Vf. angedeutet, in wiefern die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Amidomalonsäure für die Formel der Dialursäure, $C_4H_4N_2O_4$, von Wichtigkeit sein könne. (Gazz. Chim. **7.** 404; Ber. Chem. Ges. **10.** 1747.)

V. Jodin, Untersuchungen über das *vegetabilische Glykogen.* Zahlreiche höhere Gewächse, wenn nicht alle, enthalten in ihren Organen zuckerartige Substanzen, welche im Allgemeinen aus einem Gemenge von Saccharose und Invertzucker in wechselnden Mengen bestehen. In ein und derselben Pflanze ist der Saccharimetergrad im Allgemeinen am niedrigsten in den Blätter und steigt meist in den Blüthen, Früchten, Stengeln und Wurzeln, welche entweder nur vorübergehend oder in sehr geringem Grade die Chlorophyllfunction besitzen. Der geringe Saccharimetergrad der Blätter kann nicht als ein Beweis gegen die directe Erzeugung von Zucker in diesen Organen gelten. Die Beobachtungen von Boussingault an Lindenblättern, sowie die des Vf. an Lorbeerblättern sind schwer zu erklären, wenn man nicht annimmt, dass die Blätter bis zu einem gewissen Grade die Glykogenfunction besitzen, eine Function, welche sie übrigens auch mit anderen Organen theilen können. Andererseits scheint die constante Gegenwart gewisser Zuckerarten in allen Pilzen die Unabhängigkeit der Glykogenfunction von der Chlorophyllfunction darzuthun. Beide Functionen sind in den grünen Blättern nebeneinander vorhanden, ohne doch in einem unmittelbaren causalen Zusammenhange zu stehen. (C. r. **85.** 717.)

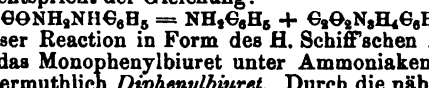
Weith, Ueber die *Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Harnstoffe.* Gewöhnlicher Harnstoff wird schon in mässig erhitztem Wasserbade lebhaft angegriffen. Unter Abspal-

tung von Ammoniak, das in Form von Phosphamidverbindungen austritt, bildet sich in reichlicher Menge Biuret, das durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Krystallwassergehaltes, die Kupferreaction und die Elementaranalyse nachgewiesen wurde. Daneben steht eine amorphe Verbindung vom Aussehen der Thonerde, deren noch nicht mit voller Sicherheit ermittelte Zusammensetzung auf ein *Triuret* hinzudeuten scheint. Bestätigt sich die durch diesen Namen ausgedrückte Annahme, so würde man für die Reaction der Ammoniakabspaltung vom Harnstoffe folgenden Phasen annehmen müssen:



Harnstoff. Biuret. [Triuret.] Cyanursäure.

Der *Monophenylharnstoff*, $CONH_2NHC_6H_5$, liefert bei gleicher Behandlung eine in Wasser schwer lösliche, in Alkohol und Aether sich leicht lösende Substanz von grossem Krystallisationsvermögen, welche sich bei der Analyse als ein Monophenylbiuret erwies. Die Formel desselben kann



sein. Seine Entstehung entspricht der Gleichung:

$$2\,CONH_2NHC_6H_5 = NH_3C_6H_5 + C_2O_2N_3H_4C_6H_5.$$

Das Anilin tritt bei dieser Reaction in Form des H. Schiff'schen Phosphanilids aus. Mit Anilin gekocht, liefert das Monophenylbiuret unter Ammoniakentwickelung einen schön krystallisirten Körper, vermuthlich *Diphenylbiuret*. Durch die nähere Untersuchung dieser Substanz dürfte sich die Frage nach der Stellung des Phenyls im Monophenylbiuret entscheiden lassen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1743.)

Paternò und **Spica**, Ueber *Propylisopropylbenzol, Propylbenzoësäure und Homoterephtalsäure.* Die Vff. haben bereits früher (1876. 661) das Propylisopropylbenzol erhalten, indem sie Cumylchlorür auf überschüssiges Zinkäthyl wirken liessen. Sie theilen jetzt Näheres über dessen Darstellung und Eigenschaften mit. Es siedet bei 211—213° (corrigirt und bei 754 Mmtr.) und hat eine Dichte von 0,8713 bei 0°. 220 Grm. Cumylchlorür gaben nur 20 Grm. Kohlenwasserstoff. Die Oxydation erfolgt nur sehr schwierig und man muss mit 4 Vol. Salpetersäure, verdünnt mit 6—7 Volum Wasser, längere Zeit kochen lassen. Concentrirtere Säure erzeugt Nitrosäure. Das krystallinische Oxydationsproduct enthält zwei Säuren; die in Benzol löslichere ist Propylbenzoësäure, $C_6H_4.C_3H_7.CO_2N.$, isomer mit Cuminsäure; der in Benzol sehr schwer lösliche Antheil besteht aus Homoterephtalsäure, $C_6H_4<^{CH_3.CO_2H}_{CO_2H}$. Die aus Aether und wässerigem Alkohol umkrystallisirte Propylbenzoësäure bildet farblose, glatte Nadeln, welche sich in Aether, Alkohol, Benzin und Chloroform leicht, dagegen in Wasser schwer lösen und bei 138—139° schmelzen (Cuminsäure bei 114—115°). Analysirt wurde die Säure selbst, sowie das Bariumsalz, $(C_6H_4.C_3H_7.CO_2)_2Ba + 2H_2O$, u. das Silbersalz, $C_6H_4.C_3H_7CO_2Ag$. Das in Wasser, Alkohol und auch in Aether lösliche, krystallinische Ammoniumsalz fällt in concentrirter Lösung die Lösungen der Schwermetallsalze. Die mehrmals aus ihrem Natriumsalze durch Salzsäure ausgefällte Homoterephtalsäure widersteht fast allen Lösungsmitteln. Sie bildet ein schwach gelbliches Pulver, welches nicht schmilzt, aber bei höherer Temperatur unverändert sublimirt. Ausser der Säure selbst, $C_9H_6O_4$, sind noch das Silbersalz, $C_9H_6Ag_2O_4$, und das Bariumsalz, $C_9H_6BaO_4 + {}^3/_2H_2O$, analysirt worden. (Gazz. Chim. **7.** 361; Ber. Chem. Ges. **10.** 1746.)

J. Berger, Ueber die *Ester der Terephtalsäure*: Terephtalsäurepropylester, -Isopropyläther, -Isobutylester; Terephtalsäureester des tertiären Butyls. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1742.)

Zinin, Ueber *Amarsäure und ihre Homologen.* Vf. hat bereits früher gezeigt, dass Benzamaron bei längerem Kochen mit weingeistiger Kalilauge Desoxybenzoin und eine Säure, welche er Amarsäure nannte, liefert. Er hat auch damals aus einigen analytischen Belegen die Zusammensetzung der neuen Säure abgeleitet; jetzt aber, da eine grössere Quantität derselben hergestellt und sie eingehender untersucht ist, erweist sich die früher gegebene Formel nicht mehr haltbar. Die wirkliche Zusammensetzung der Säure ist $C_{46}H_{42}O_6$; sie krystallisirt aus Alkohl mit 2 Mol. Wasser, verliert diese bei 100° und geht gegen 140—150° in das Anhydrid, $C_{46}H_{38}O_4$, über. Letzteres wird als eine farblose, durchsichtige, harzartige Masse, welche sogar unter 100° noch dickflüssig ist, erhalten. Uebergiesst man diese noch flüssige Masse mit Weingeist und mischt dann, so löst sie sich zuerst auf; alsdann erstarrt aber die Lösung zu einem Brei kleiner, nadelartiger Krystalle. Dabei erwärmt sich die Mischung von selbst und wenn von der Säure nicht wenig genommen und diese nicht mit viel Weingeist übergossen war, sogar bis zum Siedepunkte des Alkohols. Die Temperaturerhöhung rührt jedenfalls von dem plötzlichen Uebergange der Säure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand her. Das reine Anhydrid schmilzt bei 140,5° und geht — in

kleinen Quantitäten (3—4 Grm.) der Destillation unterworfen — ohne Rückstand und ohne Veränderung zu erleiden über. Die Alkalisalze der Amarsäure haben die Eigenschaft, sich bei hoher Temperatur zu zersetzen. Die Zersetzung geht vollständig vor sich, wenn zu dem Alkalisalze freies Alkali hinzugesetzt, oder das Anhydrid mit überschüssigem Alkali erhitzt wird. Das Kaliumsalz zersetzt sich leichter, als das amarsaure Natron. Durch quantitative Versuche wurde nachgewiesen, dass die Zersetzung gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Pyroamarsäure}}{C_{46}H_{38}O_4} + 4KHO = 2C_{16}H_{15}KO_2 + 2C_7H_5KO_2 + H_2$$

verläuft. Wenn beim Erhitzen des Gemisches des Anhydrides (besonders des amarsauren Kaliums) mit KHO die Temperatur zu schnell erhöht wird, so entstehen gegen 200°, freilich in sehr geringer Menge, Nebenproducte: eine ölige nach Benzol riechende Flüssigkeit und Benzophenon. Setzt man das Erhitzen bis 250° fort, so werden dieselben, offenbar auf Kosten einer Zersetzung pyroamar- und benzoësauren Kaliums sich bildenden Nebenproducte erhalten. Die *Pyroamarsäure* ist leicht in Aether löslich und krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in dicken, rhombischen Platten oder Prismen, welche gewöhnlich zu einer den ganzen Gefässboden einnehmenden Druse verwachsen. Ebenso leicht wird sie von kaltem, noch besser von siedendem Alkohol aufgenommen, ist aber aus weingeistigen Lösungen schlecht krystallisirbar; die Löslichkeit in Wasser, sogar in der Siedehitze, ist eine sehr geringe — wässerige Alkalien lösen sie dagegen leicht auf. Die neue Säure schmilzt in Capillarröhren bei 94°, destillirt (in Portionen von nicht mehr als 4 Grm.) unzersetzt, entwickelt bei 200° nach Perubalsam und Pilzen riechende Dämpfe und schmeckt, wie auch die Lösungen ihrer Salze, ungemein bitter. Die Alkalisalze krystallisiren schlecht; beim Eindampfen einer wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wird Ammoniak entwickelt und die freie Säure als Oel ausgeschieden, während der Verdunstung unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen setzen sich an der Oberfläche der Flüssigkeit an den Gefässwänden fasrige oder schuppenartige Rinden ab.

Die besprochene Zersplitterung der Amarsäure und die Zusammensetzung der Pyroamarsäure liessen den Vf. das Vorhandensein des Radicals (C_2H_5) in der ersteren vermuthen. Sobald aber die Richtigkeit dieser Voraussetzung zugelassen war, erschien es nothwendig zu entscheiden, ob der Alkohol an dem Entstehungsprocesse des Brenzamarons (bei Einwirkung der Luft KHO auf die weingeistige Desoxybenzoinlösung) oder an dem Zersetzen des Benzamarons vermittelst einer weingeistigen Kalilösung betheiligt ist. Die erste Annahme bedingt die Existenz von Homologen des Benzamarons, aber sie wurde durch den Versuch nicht gerechtfertigt. Aus Lösungen in Methyl-, Isobutyl- und Amylalkohol entsteht ein und dasselbe Benzamaron. Es blieb also die zweite Voraussetzung übrig und der Versuch bestätigte ihre Richtigkeit. Das Erhitzen des Benzamarons in CH_3OH, C_4H_9OH und $C_5H_{11}OH$ lieferte verschiedene Resultate. Mit dem Methylalkohol geht die Reaction langsam vor sich und es entstehen in grosser Menge harzartige Nebenproducte; eine mit dem Amylalkohol veranstaltete Reaction lieferte nur harzartige, nicht krystallisirbare Substanzen; das Kochen der isobutylalkoholischen Lösung führt dagegen zum Ziele — es wurde die *Isobutylamarsäure*, ($C_{50}H_{50}O_6$), erhalten. — Letztere ist gut, besonders beim Erwärmen, in wässerigen kohlensauren und Aetzalkalien löslich. Ihre Alkalisalze haben, ebenso wie diejenigen der Amarsäure, die Eigenschaft der Seife: von überschüssigen Alkalien oder löslichen Alkalisalzen werden sie aus wässerigen Lösungen, je nach dem grösseren oder kleineren Ueberschusse des Alkalis. als Oel oder in fester Form ausgeschieden. Isobutylamars. Barium ($C_{50}H_{48}BaO_6 + 2H_2O$) krystallisirt aus einer Mischung von 2 Vol. Alkohol (95 p. c.) und 1 Vol. Wasser in kleinen mikroskopischen, zu Büscheln oder Kügelchen verwachsenen Nadeln. In Wasser ist die Säure fast unlöslich; 1 Thl. der Säure verlangt 14 Thle. siedenden Alkohols (95 p. c.) zur Lösung; vom Aether wird sie leichter aufgenommen, krystallisirt aber besser aus weingeistigen Lösungen, und zwar in rhombischen Platten. Vorsichtig erhitzt, schmilzt die Säure bei 175—179°; während des Schmelzens entweicht Wasserdampf und es bleibt eine harzartige Masse, oder ein öliges, dickflüssiges, farbloses Liquidum zurück. Mit der Zeit verliert diese harzartige Masse die Durchsichtigkeit, wird porcellanartig, erleidet aber keine Gewichtsänderung. Das auf diese Weise erhaltene Anhydrid ($C_{50}H_{46}O_4$) ist leicht in Aether löslich — hat man aber nicht besonders viel Aether genommen, so scheidet es sich auch sogleich in Krystallen, welche nicht so leicht aufgelöst werden, wieder aus; von Alkohol, besonders heissem, wird es gleichfalls leicht aufgenommen; nach dem Abkühlen der Lösung krystallisiren ziemlich grosse, aus verwachsenen, vierseitigen Prismen bestehende Nadeln aus. Das Anhydrid ist in Wasser unlöslich, bildet mit wässerigen Alkalien Salze der Isobutylamarsäure, schmilzt bei 137°, geht, in kleinen Portionen (4 Grm.) auf ein Mal der Destillation unterworfen, unverändert über und wird beim Erhitzen mit überschüssigen Alkalien analog der Amarsäure, jedoch bei höherer Temperatur, nach der Gleichung:

$$C_{50}H_{46}O_4 + 4KHO = 2C_{18}H_{19}KO_2 + 2C_7H_5KO_2 + H_2$$

zersetzt. Die bei dieser Operation entstehende Säure schmilzt bei 172°, destillirt (in geringer

Menge genommen) unzersetzt und krystallisirt aus Weingeist in kurzen, vierseitigen, rhombischen, schiefen Prismen, deren längere Kanten bis 2 Mmtr. gross sind. 1 Thl. der Säure löst sich in 6 Thln. siedenden Alkohols (95 p. c.); nach dem Erkalten bleibt weniger als $^1/_{10}$ der ursprünglichen Quantität in Lösung. Wasser löst sie fast gar nicht, Aether dagegen leicht, desgleichen auch wässerige Alkalien; beim Erwärmen einer ammoniakalischen Lösung wird Ammoniak frei und die reine Säure in Krystallen ausgeschieden. In Betracht aller dieser Thatsachen ist nach der Ansicht des Vf. der Schluss zu ziehen, dass Pyroamarsäure mit Dibenzylessigsäure isomer ist, und dass ihr die Formel $C_6H_3\left\{\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right.$.COO.ON zukommt, während die homologe aus der Isobutylamarsäure hergestellte als Benzylisobutylbenzoësäure aufzufassen ist. Die Structur des Amarsäureanhydrids drückt er in folgender Weise aus:

$$\begin{array}{c} C_6H_3.(C_7H_7)(C_2H_5).C.C_6H_4.CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad |>O \quad >O \\ C_6H_3(C_7H_7).(C_2H_5).C.C_6H_4.CO \end{array}$$

(Ber. Chem. Ges. **10.** 1735.)

Arm. Gautier, Ueber die *Catechine und ihre Constitution.* Forts. Vf. hat in seiner ersten Mittheilung (S. 642) gezeigt, dass man mit dem Namen Catechin verschiedene krystallisirte Producte bezeichnet hat und dass dem Catechin aus dem Catechu von Bengalen (Extract der Acacia Catechu und einer verwandten Species) die Formel $C_{21}H_{18}O_8$ zukommt. Er hofft bald nähere Mittheilungen über das Catechin von Uncaria gambir (Rubiaceae) machen zu können. Inzwischen hat er sich mit der Spaltung der oben genannten Verbindung, $C_{21}H_{18}O_8$, beschäftigt. Nach Hlasiwetz hat das Catechin die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ und wird durch Kali nach der Gleichung

$$C_{19}H_{18}O_8 + KHO + O_2 = C_7H_5KO_4 + 2C_6H_6O_2 + H_2O,$$

also in Protocatechusäure und Phloroglucin gespalten. Nachdem sich Vf. überzeugt hatte, dass auch seine Catechine in der That die beiden genannten Spaltungsproducte geben, entstand die Frage, was bei dieser Reaction aus den zwei Kohlenstoffatomen, welche darin nach der erstgenannten Formel mehr enthalten sind, wird. Es wurde nachgewiesen, dass sich eine kleine Menge Ameisensäure und Kohlensäure bildet und dass sich zugleich etwas H und CH_4 entwickelt. Durch folgende Gleichungen lässt sich eine solche Zersetzung ausdrücken:

$$C_{21}H_{18}O_8 + 3KHO + O_4 = C_7H_5KO_4 + 2C_6H_6O_2 + 2CHKO_2 + H_2O$$
$$C_{21}H_{18}O_8 + 3KHO + O_2 = C_7H_5KO_4 + 2C_6H_6O_2 + CH_4 + CO_2K_2.$$

Es existiren also in den Catechinen mit C_{21} wenigstens 2 Atome Kohlenstoff, welche durch das schmelzende Kali abgeschieden werden, und man kann sich fragen, in welcher Form diese innerhalb des Moleküles existiren. Es lässt sich in Anbetracht der phenolartigen Eigenschaften der Catechine denken, dass diese 2 C in Form der Gruppen CH_3, C_2H_5 oder C_2H_3O an der Constitution des Moleküles Antheil nehmen und ein alkoholisches H des Triphenols, $C_6H_3(OH)_3$, oder der Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2(CO_2H)$, ersetzen. Im Anisol, Guajacol, Vanillin etc. liegen Beispiele einer derartigen Zusammensetzung vor; doch verhält sich in vorliegendem Falle die Sache anders. Wird das Catechin zwischen 120 u. 150° mit Jodwasserstoffsäure behandelt, so entsteht weder Methyl, noch Methyl- oder Aethyljodid; Salzsäure verhält sich ebenso. Jodwasserstoffsäure giebt im Gegentheile mit dem Catechin Jodoform, woraus hervorzugehen scheint, dass die erwähnten beiden Kohlenstoffatome in dem Molekül in Form von CO, CHO oder CH enthalten sind. Da die Kalischmelzreaction und die der Wasserstoffsäuren nicht völlig entscheidend sind, so wurde Catechin 2 Stunden lang mit sehr verdünnter Schwefelsäure auf 140° erhitzt; beim Oeffnen der Röhren entwich kein Gas, auch hatte sich keine Ameisensäure gebildet, sondern ein amorpher orangegelber Körper war entstanden. Die saure Flüssigkeit, in welcher dieser schwamm, wurde rasch in einem Kohlensäurestrome verdampft und der Rückstand mit Aether erschöpft. Dieser löste daraus zwei Körper, welche beim Abdampfen des Aethers getrennt, durch Wasser wieder aufgenommen und durch Bleiacetat gefällt wurden. Der rosa gefärbte Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und gab eine saure Lösung, welche im Vacuum krystallisirte. Dieses Product zeigte die Eigenschaften der Protocatechusäure. Der Theil der ätherischen Flüssigkeit, welcher durch essigsaures Blei nicht fällbar war, wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft, wobei man eine geringe Menge einer krystallisirten, farblosen, in Wasser etwas löslichen zuckerartigen Substanz erhielt, die durch Bromwasser in verdünnter Lösung fällbar war, sich an der Luft in Berührung mit Alkalien und ebenso mit Hypochloriten bräunte. Durch dieses Verhalten wird sie als ein polyatomiges Phenol charakterisirt. Sie färbt sich nicht mit Eisensalzen, wird, wenn sie nach dem Trocknen in einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt wird, bei 189—190° teigig und schmilzt bei 200°. Bei der Analyse ergab sie Zahlen für die Formel $C_{14}H_{16}O_7$. Durch Einwirkung verdünnter Säuren erhält man also aus dem Catechin, $C_{21}H_{18}O_8$, zwei lösliche Körper: Protocatechusäure u. das Phenol $C_{14}H_{16}O_6$, letzteres jedoch nur in geringer Menge;

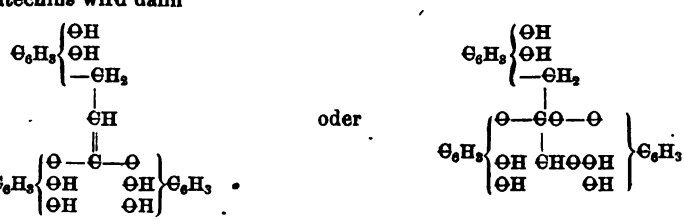
zu gleicher Zeit entsteht der oben genannte orangegelbe, wenig lösliche Körper, welcher sich aus der sauren Flüssigkeit abscheidet. Dieser ist an der Luft sehr leicht oxydirbar u. in heissem Wasser etwas löslich. Seine alkoholischen Lösungen werden durch Eisensalze schwarzgrün gefällt, färben sich, wenn sie alkalisch gemacht sind, an der Luft rosa, später braun und werden mit einer Spur unterchlorigsauren Natrons mahagonibraun. Dieser Körper giebt beim Schmelzen mit Kali ebenfalls Protocatechusäure und hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{22}O_7$. Sieht man von dem Phenol $C_{14}H_{16}O_7$, auf welches Vf. noch zurückkommen wird, ab, so lässt sich die Zersetzung des Catechins durch verdünnte Säuren durch die Formel

$$2C_{21}H_{18}O_8 = 2C_7H_6O_4 + C_{28}H_{22}O_7 + H_2O$$

oder noch einfacher durch

$$C_{21}H_{18}O_8 = C_7H_6O_4 + C_{14}H_{12}O_4$$

ausdrücken, indem der Körper $C_{28}H_{22}O_7$ nur ein Anhydrid des Körpers $C_{14}H_{12}O_4$ zu sein scheint. Man sieht, dass das Catechin $C_{21}H_{18}O_8$ sich auf einmal (durch schmelzendes Kali) oder in zwei Phasen (successive Wirkung der Säuren auf das Catechin und des Kalis auf den gelben Körper) in drei Theile spaltet, von denen jeder den Kern $(C_6H_3)'''$ enthält, welchen man in der Protocatechusäure und in dem Phloroglucin, die beide von dem primitiven Körper $C_{21}H_{18}O_8$ deriviren, wiederfindet. In jeder dieser drei Gruppen $(C_6H_3)'''$ sind zwei Affinitäten durch zwei (OH) gesättigt. Durch Zusammenlagerung der drei Gruppen $(C_6H_3)'''(OH)_2$ resultirt eine dreiatomige Verbindung, welche den Rest des Moleküles $(C_3H_2O_2)'''$ sättigt und dadurch das Molekül vervollständigt. Dieser centrale Kern selbst lässt sich durch $-CH_2-CH=C=O_2=$ oder durch $\equiv CH_2-CO-CHO$ darstellen. Das Molekül des Catechins wird dann



Durch Einwirkung von verdünnter Säure bei 140° complementirt sich die Gruppe

$C_6H_3\left\{\begin{matrix}O-C-O\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ durch 1 Atom H, um Protocatechusäure zu geben, während

$C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH & OH\\OH & OH\\ -C_2H_2-\end{matrix}\right\}C_6H_3$ oder $C_{14}H_{12}O_4$ zurückbleibt, dessen Anhydrid $C_{28}H_{22}O_7$ so leicht aus dem Catechin entsteht. Unterwirft man letzteres der Einwirkung des schmelzenden Kalis, so wandelt sich die Gruppe $C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\-CH_2\end{matrix}\right.$ durch Oxydation in Protocatechusäure um; die beiden anderen Gruppen, $C_6H_3(OH)_2$, geben Phloroglucin und die beiden restirenden Atome der centralen Kette werden als Ameisens. oder Oxals. und durch Jodwasserstoffs. als Jodoform entfernt. (C. r. **85**. 752.)

W. Michler, Ueber die *Einwirkung von aromatischen Sulphochloriden auf Dimethylanilin*. Bei dieser Reaction entstehen (bei Anwendung von

$$C_6H_5-SO_2Cl,\ C_6H_4{}^{SO_2Cl}_{SO_2Cl},\ \alpha C_{10}H_7SO_2Cl)$$

stets prachtvolle blaue Farbstoffe von ausserordentlichem Färbevermögen neben farblosen, sulphonartigen Verbindungen. Die blauen Farbstoffe sind basisch und werden durch Mineralsäuren entfärbt. Von den farblosen, schön krystallisirten Sulphonen wurde bisher die Verbindung

$$C_6H_5-SO_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

(Schmelzp. 80—81°) rein erhalten. Diese Substanz ist indifferent. Daneben entsteht stets noch ein farbloser krystallinischer Körper von basischen Eigenschaften. Diese Reactionen sollen ausführlich untersucht werden. Auch *Trichlormethylsulphonchlorid*, CCl_3-SO_2Cl, reagirte lebhaft mit Dimethylanilin und lieferte eine farblose schwefelhaltige Base. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1742.)

A. Poehl, *Chemische und botanisch-histologische Untersuchung der Eucalyptusblätter*. Diese Blätter enthalten bis zu 6 p. c. eines ätherischen Oeles, welches sich durch Destillation mit Wasser aus den frischen Blättern darstellen lässt und im Handel unter dem Namen Oleum Eucalypti, *Eucalyptusöl*, vorkommt. Dasselbe ist dünnflüssig, kaum gefärbt und riecht dem Campher ähnlich. Cloez (1870. 263) hat zuerst dieses Oel einer eingehenderen Untersuchung unterworfen, fractionirte dasselbe und fand, dass der grösste Theil desselben

bei ca. 175° C. überdestillirte, welches Destillat er Eucalyptol benannte. Diesem Körper, dem bei + 8° C. ein spec. Gewicht von 0,905 entsprach, gab er die Formel $C_{12}H_{20}O$ und betrachtete denselben nach Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften als ein Homologes des Camphers. Faust u. Homeyer (1874. 180) stellten gleichfalls das sog. Eucalyptol her und fanden, dass dasselbe bei 171—174°C. überdestillirt. Es war jedoch unmöglich trotz der grossen Menge Materiales, welches in Arbeit genommen wurde (3 Kil.), durch fractionirte Destillation auf einen festen Siedepunkt zu kommen. Die Destillation wurde auch theilweise über Kalihydrat ausgeführt und auch hierbei war ein fester Siedepunkt nicht zu constatiren. Das erhaltene Eucalyptol ist in Aether, absolutem Alkohol und Chloroform in allen Verhältnissen löslich. Das Verhalten des Eucalyptols gegen Jod und gegen concentr. Schwefelsäure lassen die Eigenschaften der Terpene erkennen. F. u. H. kochten das Eucalyptol mit verdünnter Salpetersäure, wobei sie Paratoluylsäure und Terepthalsäure erhielten. Der Schmelzpunkt der Paratoluylsäure war 178°. Bei der Elementaranalyse des Eucalyptols wurden folgende Zahlen erhalten: 88,74 C u. 11,48 H (berechnet für $C_{10}H_{16}$: 88,23 u. 11,77).

Der gefundene Kohlenstoff war für ein Terpen zu hoch, der gefundene Wasserstoff zu niedrig. Es musste demnach das Terpen einen anderen wasserstoffärmeren Kohlenstoff von gleichem Siedepunkte beigemischt enthalten. Um diesen Kohlenwasserstoff zu erhalten, wurde das Eucalyptol nach der Methode von Beilstein mit Schwefelsäure polymerisirt und schliesslich ein Product erhalten, welches einen constanten Siedepunkt bei 173—174° C. zeigte und bei der Analyse sich als Cymol erwies. Das Eucalyptol besteht somit aus einem Terpen (von Faust und Homeyer Eucalypten genannt) und Cymol. Die Isolirung des Eucalyptens von dem beigemengten Cymol ist wegen ihrer gleich hochliegenden Siedepunkte unmöglich.

Vf. hat die Fractionirung des Eucalyptusöles gleich Closz und Faust und Homeyer ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass bei seiner Fraction während der Destillation ein gleichmässiger vorgewärmter Strom Kohlensäure durch die Retorte strich. Da die Erhöhung des Siedepunktes während der Destillation, wie es auch aus Nachstehendem sich erweist, in Folge der Oxydation des Terpens erfolgt und Verharzung eintritt, so wurde solches bei der von ihm in Anwendung gebrachten Methode vermieden. Vf. erhielt hierbei das Eucalyptol vollkommen wasserhell mit einem Siedepunkte von 170—171° C. Das spec. Gewicht war 0,9175 bei 15° C. Das Eucalyptol erweist sich optisch activ, indem es die Polarisationsebene nach rechts dreht und zwar fand Vf. das specifische Drehungsvermögen des in obenerwähnter Weise dargestellten Eucalyptols für gelbes Licht $[\alpha]_D = + 6,81°$. Ferner bestimmte er auch den Brechungsexponenten gleichfalls für gelbes Licht dieser Flüssigkeit und fand denselben $n = 1,4592$.

Um die Oxydation dieses Terpens auch von Hause aus bei der Gewinnung des ätherischen Oeles zu vermeiden, stellte man solches folgendermaassen her. Aus den Blättern wurde mittels Wasserdämpfen das Oel entzogen, doch strich während der Destillation ständig ein Strom Kohlensäure durch den Destillationsapparat; in Folge dieser Einrichtung war nicht nur das ätherische Oel weniger verharzt, wie wir aus Nachstehendem sehen, sondern die Ausbeute war eine grössere, als solche ohne Kohlensäure beobachtet wurde. Das erhaltene Product nämlich, das unbearbeitete ätherische Oel, zeigte ein specifisches Gewicht = 0,9182 mit einem specifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 5,41°$. Der Brechungsexponent für gelbes Licht $n = 1,4592$. Dieses Oel ergab nach einer Fraction bei Abschluss der Luft und in Gegenwart von Kohlensäure ein bei 170—171° siedendes Product, was dem Eucalyptol entsprechen musste. Das spec. Gewicht erwies sich = 0,9173. Das spec. Rotationsvermögen fand man $[\alpha]_D = +9,96°$. Der Brechungsexponent für gelbes Licht $n = 1,4585$. Aus Brechungsexponent und spec. Rotationsvermögen sieht man, dass zwischen dem ersterwähnten Eucalyptol und dem letzteren ein wesentlicher Unterschied herrscht und zwar hauptsächlich in dem erhöhten optischen Rotationsvermögen die Polarisationsebene nach rechts zu drehen. Dieser Umstand findet seine Erklärung darin, dass das Eucalyptol beim Verharzen ein Product bildet, welches linksdrehend ist. Nach Fraction des auf gewöhnlichem Wege dargestellten Oeles erhielt man als Rückstand in der Retorte ein Harz, welches ein spec. Rotationsvermögen von $[\alpha]_D = -3,43°$ besass. Der Brechungsexponent wurde $n = 1,4725$ gefunden. Aus obenstehenden Thatsachen lässt sich schliessen, dass ein Eucalyptol je mehr es die Polarisationsebene nach links dreht, um so mehr verharzt ist. Bei einem Strome von Sauerstoff mit Ozon erhielt man sehr wenig Destillat; statt dessen fand eine Verharzung fast des sämmtlichen Inhalts der Retorte Statt, was recht schnell vor sich ging. Das geringe Destillat reagirte stark sauer. Ameisensäure konnte in demselben nachgewiesen werden.

Nachstehende Reaction wurde mit Eucalyptol angestellt, um die Eigenschaft der Ozonbildung dieses Körpers, resp. Oxydirung des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd, nachzuweisen. Die meisten Terpene haben die Eigenschaft in Gegenwart von Wasser und Einwirkung des Sonnenlichtes Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, doch besitzt das Eucalyptol diese Eigenschaften in erhöhtem Grade. Das Eucalyptol versetzte man mit dem gleichen Volumen Wasser, schüttelte diese Mischung durch, die sich alsbald wieder in 2 übereinander-

liegende Schichten trennt, und setzte dieselbe dem Einflusse des Sonnenlichtes während 2—3 Tagen aus. Das Durcheinanderschütteln der beiden Flüssigkeiten wurde möglichst oft wiederholt. Die untere wässerige Schicht, welche opalisirt, wurde zu nachstehenden Reactionen mittels einer Pipette von dem Oele getrennt. 1. Jodkaliumstärkekleister wurde blau gefärbt. 2. Eine Schwefelsäure-Indigolösung wurde sofort entfärbt. 3. Guajaktinctur wurde blau gefärbt. 4. Rothes Blutlaugensalz mit Eisenchlorid bildeten nach Hinzufügung der zu untersuchenden Flüssigkeit sogleich Berlinerblau. 5. Uebermangansaure Kalilösung wurde durch die fragliche Lösung entfärbt mit Bildung eines braunen Niederschlages. 6. Einige Tropfen von 1 p. c. Lösung von Chromsäure geben bei Zusatz von Schwefeläther eine gelbe Flüssigkeit; bei Zusatz der zu untersuchenden Flüssigkeit resultirt eine dunkelblaue Färbung.

Aus allem Obenerwähnten lässt sich der Schluss ziehen, dass unter den obenbeschriebenen Umständen eine Wasserstoffsuperoxydbildung Statt gefunden hat. Dieselbe Eigenschaft der Ozonbildung macht sich auch geltend bei Pulverisation des Eucalyptols. Eine relativ geringe Menge Eucalyptols genügt, um nach Pulverisation desselben eine Ozonification der Luft nachweisen zu können. Der Nachweis des Ozons wurde mit dem sogenannten Ozonometer (Papier, welches mit jodkaliumhaltigem Kleister bestrichen ist) ausgeführt; desgleichen wandte Verf. zu diesem Zwecke das in letzter Zeit vorgeschlagene Thalliumoxydulhydrat an. Es wird nämlich Papier, welches mit frisch gefälltem Thalliumoxydulhydrat getränkt ist, durch die Gegenwart von Ozon gebräunt. Aus allem Obenerwähnten ist zu entnehmen, dass die so viel gerühmte antiseptische Wirkung des Eucalyptus in einer Ozonificirung der Luft besteht. Um sich ein klareres Bild über die mögliche Ozonificirung der Luft durch das Blattwerk des Eucalyptus machen zu können und vielleicht entsprechende Bestätigung seiner Hypothese zu finden, unterwarf Vf. die Blätter einer botanisch-histologischen Prüfung, bezüglich deren auf das Original zu verweisen ist. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **16**. 577.)

P. V. Clève, Ueber *Nitro- und Amidonaphtalinsulphosäure, Sulphonaphtalid, Naphtionsäure und Dichlornaphtalin*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1722; C.-Bl. 1876. 723; 1877. 37. 115.)

Ueber die Parabrommetasulphophenylpropionsäure und die Metasulphophenylpropionsäure,

von

Theodor Göring.

Die nachfolgende Arbeit bildet ein Glied in einer Reihe zum Theil noch nicht veröffentlicher Untersuchungen, über die Derivate der Zimmtsäure, welche im Münchener Laboratorium auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Erlenmeyer unternommen wurden.

Die leitende Idee bei diesen Untersuchungen, wie sie bereits in der Einleitung zu Braunstein's Abhandlung „über die Sulphophenylpropionsäuren und die Hydrometacumarsäure" (Inaugural-Dissertation, München 1876) angedeutet wurde, ist die, weitere Anhaltspunkte zu finden für die Erkenntniss des Einflusses, welchen bei Substitutionsproducten des Benzols die Qualität, beziehungsweise Constitution sowohl der vorhandenen, als auch der neu eintretenden Seitenkette auf die Stellung ausübt, in welche sich letztere vorzugsweise begiebt.

Da meine Untersuchungen in näherem Zusammenhange mit den erwähnten Braunstein'schen stehen, gewissermaassen als deren Fortsetzung zu betrachten sind, so sei es mir gestattet, die in der betreffenden Abhandlung mitgetheilten Resultate hier nochmals kurz wiederzugeben, ehe ich die Ziele meiner eigenen Arbeit entwickele.

Braunstein stellte Monosulphosubstitutions-Producte der Phenylpropionsäure auf zweierlei Weise dar; ein Mal, indem er Nordhäuser Schwefelsäure direct auf Phenylpropionsäure einwirken liess, das andere Mal, indem er die analog dargestellte Monosulphozimmtsäure mittels Natriumamalgam hydrogenisirte. Mit anderen Worten: im ersteren Falle wurde an der Zimmtsäure zuerst die Addition von H_2,

dann die Einschiebung von SO_3 bewerkstelligt — im zweiten Falle wurde zuerst die Sulphogruppe eingeführt, und dann erst Wasserstoff addirt.

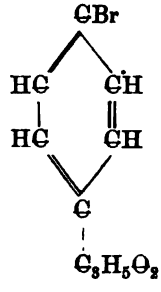
In beiden Fällen fand die Substitution von Wasserstoff durch Sulphoxyl vorwiegend an der Para-Stelle Statt; aber während bei Behandlung der Phenylpropionsäure mit Schwefelsäure neben der Parasäure nur eine geringe Menge von Disulphonsäure, und ein Minimum einer isomeren (wahrscheinlich Ortho-) Monosulphosäure entstand, so wurde bei der Sulphonisirung der Zimmtsäure als Nebenproduct in nicht unerheblicher Menge die Metasulphozimmtsäure gebildet. Diese Säure lieferte ebenso wie die Parasulphozimmtsäure beim Behandeln mit nascentem Wasserstoffe die entsprechende Sulphophenylpropionsäure.

Beide Säuren wurden in der Absicht, das Sulphoxyl durch Hydroxyl zu substituiren mit Kali-, resp. Barythydrat geschmolzen. Dieser Process gab aber bei den Parasulphophenylpropionsäuren (beiderlei Ursprunges) keineswegs das gewünschte Resultat: es wurden nämlich bei dem grössten Theile der angewandten Säure ausser der Sulphoxylgruppe 2 Atome Kohlenstoff aus der Seitenkette herausgenommen und das dritte zu Carboxyl oxydirt. Auch bei demjenigen Theile der Säure, worin die Kohlenstoff-Seitenkette unverändert blieb, wurde das Sulphoxyl nicht durch Hydroxyl, sondern durch Wasserstoff ersetzt; es entstand Benzoësäure und wurde Phenylpropionsäure regenerirt.

Die Metasulphophenylpropionsäure dagegen liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat neben Metaoxybenzoësäure auch die bis dahin nicht bekannt gewesene Hydrometacumarsäure. Die von Braunstein angewandte Methode lieferte jedoch im Vergleiche zu der als Ausgangspunkt dienenden Zimmtsäure eine sehr geringe Ausbeute an jener neuen Säure, so dass eine genauere Untersuchung derselben nicht ausführbar war.

Es erschien daher wünschenswerth, wenn möglich eine Methode aufzufinden, mittels deren man diese Säure, resp. die Metasulphophenylpropionsäure als Hauptproduct oder doch wenigstens in erheblicher Quantität gewönne; und diese Aufgabe fiel mir zu.

Die meinen Untersuchungen zu Grunde liegende Speculation ist folgende: Da die Sulphogruppe bei der Zimmtsäure sowohl als bei der Phenylpropionsäure in die Parastellung einzutreten bestrebt ist, so muss man ihr diesen Platz versperren, indem man die Parastelle mit einem Körper besetzt, der leicht wieder durch Wasserstoff substituirt werden kann. Es schien sich dazu das Brom vorzugsweise zu eignen. Nach Glaser (Zeitschr. Chem. 1869. 197) bildet sich beim Behandeln der Phenylpropionsäure mit Brom bei mässiger Temperatur die Parabromphenylpropionsäure.



Gelingt es, in diese Säure die Sulphogruppe einzuführen, so kann dieselbe (da zu einer Wanderung des Bromatoms bei dem in Temperaturen unter 100° vollziehbaren Sulphonisirungsprocesse keine Veranlassung vorliegt) nur in die Ortho- oder Metastellung eintreten. Man würde so eine 1:2:4, oder eine 1:3:4 Bromsulphophenylpropionsäure, oder ein Gemisch von beiden Säuren erhalten, aus welchen durch Elimination des Broms mittels Natriumamalgam die Ortho-, resp. Metasulphophenylpropionsäure entstehen müsste.*

Der Vergleich mit der von Braunstein dargestellten Säure, beziehungsweise die Schmelzung mit Kalihydrat müssten dann darüber Aufschluss geben, ob die resultirende Sulphophenylpropionsäure der Ortho-

*Man durfte annehmen, dass die Existenz der Sulphoseitenkette, wenigstens bei der Metasäure, durch nascenten Wasserstoff nicht gefährdet sei, was aus dem Umstande hervorgeht, dass Braunstein dieselbe ja bei ihrer Darstellung aus Sulphozimmtsäure ohne Schaden mit einem Ueberschusse von Natriumamalgam in Berührung lassen konnte. Braunst. machte dabei die höchst interessante

oder Metareihe angehöre, wodurch zugleich die Constitution der Bromsulphosäure ermittelt war.

Wenn nun bei diesen Processen eine grössere Menge der Metasulphophenylpropionsäure resultiren würde, so wäre damit ein genügendes Material zur eingehenden Untersuchung der Hydrometacumarsäure gewonnen.

Leider ist es mir nicht vergönnt, die Untersuchung dieser Säure selbst vorzunehmen; denn ich stiess bei der Ausführung meiner Arbeit da, wo ich es am wenigsten erwartet hätte, auf Schwierigkeiten, deren Beseitigung, wie aus Nachstehendem erhellen wird, einen grossen Theil der mir zu Gebote stehenden Zeit absorbirte.

Einwirkung von Brom auf Phenylpropionsäure. — Zur Darstellung der Phenylpropionsäure (Homotoluylsäure, Hydrozimmtsäure) wandte ich die Methode von Erlenmeyer (Liebig's Annal. 137. 327) an, deren sich auch Braunstein mit befriedigendem Erfolge bedient hatte. Die Ueberführung dieser Säure in die Parabromphenylpropionsäure glaubte ich nach den Angaben von Glaser (Liebig's Ann. 143. 341 und Ztschr. Chem. 1866. 698) ebenfalls rasch bewerkstelligen, und dieselbe auch nur quasi als Rohmaterial für meine weiteren Untersuchungen betrachten zu können, allein ein Vorversuch, den ich mit 30 Grm. Phenylpropions. unter genauer Befolgung der Glaser'schen Vorschriften anstellte, ergab eine so schlechte Ausbeute an reiner Parabromsäure — noch nicht ein Drittel der berechneten Menge — dass ich mich zu einem eingehenderen Studium der einschlägigen Verhältnisse veranlasst sah.

Ohne auf die Einzelnheiten der hierauf bezüglichen Versuche näher einzugehen, will ich die Resultate derselben hier kurz mittheilen: Zunächst glaubte ich, die schlechte Ausbeute sei einfach eine Folge unvollständiger Umsetzung, und wandte bei einem zweiten Versuche nicht die trockene Phenylpropionsäure, sondern eine Lösung derselben in Schwefelkohlenstoff an. Der Process der Bromirung wurde in einer Retorte bei der Temperatur des siedenden Schwefelkohlenstoffes ausgeführt und verlief sehr langsam. Das Gewicht des Rohproductes entsprach diesmal dem theoretischen Werthe: 20 Grm. Phenylpropionsäure ergaben ca. 30 Grm. der gebromten Säure; die Umsetzung musste somit vollständig vor sich gegangen sein nach der Gleichung

$$C_9H_{10}O_2 + Br_2 = C_9H_9BrO_2 + HBr$$

Allein die Ausbeute an reiner Parasäure betrug wieder höchstens ein Drittel.

Weitere Versuche, die ich der grösseren Einfachheit wie des Vergleiches wegen wieder mit der trockenen Phenylpropionsäure anstellte, ergaben annähernd dasselbe Resultat; sie führten mich zu dem Verfahren, welches ich später zur Darstellung grösserer Mengen Parabromphenylpropionsäure anwandte und welches unten näher beschrieben ist. Bei dem Umstande aber, dass bei annähernd vollständiger Umsetzung der Phenylpropionsäure in gebromte Säure nur ein so kleines Quantum Parasäure gewonnen werden konnte, musste sich mir die Ansicht aufdrängen, dass die Parasäure nicht das Hauptproduct — sicher aber nicht das alleinige Product der Einwirkung von Brom auf Phenylpropionsäure sei.

Ich hatte die Reinigung der rohen Bromsäure zuerst nach Glaser's Angaben durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bewerkstelligt, überzeugte mich aber schon bei dem ersten Versuche von der Unzweckmässigkeit dieses Ver-

---

Beobachtung (a. a. O. 27 und 28), dass die Parasulphozimmtsäure einen Theil ihres Sulphoxyls (und zwar ca. $^1/_3$) gegen Wasserstoff austauscht! — dass also der Wasserstoff bei der Sulphozimmtsäure, wo er sich doch einfach an der ungesättigten Seitenkette anlagern könnte — die Sulphogruppe vom Benzolkerne wegtreibt, welche letztere in derselben Stellung bei der Sulphophenylpropionsäure gegen Wasserstoff unempfindlich ist. Immerhin war es nicht unmöglich, dass die Gegenwart von Brom auf das Verhalten der Sulphophenylpropionsäuren gegen nascenten Wasserstoff modificirend einwirkte.

fahrens.* Das der Bromsäure noch anhaftende geringe Quantum Phenylpropionsäure bildet mit Alkohol sehr leicht Ester, und wenn auch der Phenylpropionsäureäthylester schon an der feuchten Luft sauer wird, so lässt er sich doch ziemlich schwer vollständig verseifen; aus den, aus der alkoholischen Mutterlauge durch Fällen mittels Wasser erhaltenen Fractionen (beträchtlichen Quantitäten), welche der Analyse nach mindestens 95 p. c. gebromte Säure enthielten, war der Estergeruch selbst nach achttägigem Kochen mit Wasser nicht herauszubringen.

Das erste Krystallisat aus Alkohol (Schmelzp. 123—124°) war ziemlich esterfrei, und ich gewann daraus durch wiederholtes Behandeln mit siedendem Wasser die reine, bei 135—136° schmelzende Parasäure. Als ich indess bei einem zweiten Versuche zur Vermeidung der Esterbildung die rohe Säure von vern herein nur mit Wasser behandelte, und zwar in 10 Fractionen, erhielt ich lauter unter sich ziemlich gleiche Gemische ohne entschiedenen Schmelzpunkt. Schliesslich fand ich in dem Schwefelkohlenstoffe ein vortreffliches Mittel, die Parabromphenylpropionsäure von den niedriger schmelzenden Producten zu trennen: Dieselbe ist in siedendem Schwefelkohlenstoffe wenig, in kaltem fast unlöslich. Bei den sämmtlichen Reinigungsprocessen (mit Alkohol, Wasser und Schwefelkohlenstoff) erhielt ich neben der reinen Parasäure grosse Quantitäten von Gemischen, deren meist sehr unentschiedener Schmelzp. zwischen 65 und 100° liegt. Die letzte Mutterlauge bei dem letztgenannten Processe ist stark gelb gefärbt, und liefert nach vollständiger Verjagung des Schwefelkohlenstoffes schwer erstarrende schmierige Producte, welche nicht sehr zu weiterer Untersuchung einladen.

Von den mittleren Fractionen wurden Analysen gemacht, welche ergaben

berechnet für		gefunden	
$C_9H_9BrO_2$	1.	2.	3.
C 47,16	47,87	48,30	47,81
H 3,93	4,27	4,30	4,35

Die Phenylpropionsäure enthält 72,00 p. c. C und 6,67 p. c. H; sämmtliche Analysen dieser Nebenproducte entsprechen mithin einem Gehalte an Phenylpropionsäure von 3—5 p. c.

Um zu ermitteln, ob nicht vielleicht doch eine so geringe Verunreinigung sehr bedeutende Differenzen im Schmelzpunkte der Parabromphenylpropionsäure hervorzu bringen im Stande sei,** stellte ich künstliche Gemische von beiden Säuren dar.

1. {0,24 Grm. Parabromsäure / 0,01 Grm. Phenylpropionsäure} entsprechend einem Gehalte von 4 p. c.
2. Gleiche Theile von beiden Säuren,

Die 4 proc. Mischung schmolz bei 125—140°.

Die 50 proc. Mischung schmolz bei 100—125°.

Aus diesen Resultaten, wie aus den angeführten Analysen geht mit Bestimmtheit hervor, dass die niedrig schmelzenden Fractionen nicht nur Gemische von Parabromsäure mit Phenylpropionsäure sind, sondern dass sie eine isomere Bromsäure enthalten.

Den aus den Analysen zu folgernden geringen Gehalt an Phenylpropionsäure kann man leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernen.*** Bei einem

---

* Dass es Glaser gelungen, auf diese Weise die Parabromphenylpropionsäure rein zu erhalten, ist nach seinen Angaben über den Schmelzpunkt nicht zu bezweifeln; jedenfalls aber hat er dabei weder auf die Ausbeute, noch auf die Beschaffenheit der Nebenproducte Rücksicht genommen.

** Nach den Untersuchungen von Beilstein über die Salylsäure (Ann. 132. 309) schien dies ja nicht absolut unmöglich.

*** Erlenmeyer giebt an (Ann. 137. 327), dass die Homotoluylsäure mit Wasserdämpfen übergeht.

Versuche mit reiner Parabromsäure blieb das Destillat neutral; die Säure, welche sich vollkommen gelöst hatte, schied sich beim Erkalten wieder aus, und die darüber stehende Flüssigkeit zeigte schon bei einer Temperatur von 30 bis 40° nur bei sehr empfindlichem Lakmuspapiere eine sehr schwach saure Reaction. Eine Probe der analysirten Fraction 82 wurde ebenfalls mit Wasserdämpfen destillirt; es ging sehr wenig über — kaum mit Lakmus nachzuweisen; die so gereinigte Säure schmolz bei 85—87°. Die erkaltete Mutterlauge verhielt sich wie die der Parasäure. Es ist mithin sowohl die Parabromphenylpropionsäure, als auch die (vermuthlich zwischen 70 und 90° schmelzende) isomere Bromsäure in kaltem Wasser fast unlöslich.

Wenn nun auch die Beseitigung der anhaftenden Phenylpropionsäure, sowie die Reindarstellung der Parabromsäure durch Auslaugen mit Schwefelkohlenstoff leicht zu bewerkstelligen war, so bot doch die Isolirung eines Productes von constantem Schmelzpunkte aus den Nebenfractionen einige Schwierigkeit, schon aus dem Grunde, weil sich in den leichter löslichen Fractionen bei dem Verfahren mit Schwefelkohlenstoff alle Verunreinigungen aus der rohen Säure anhäufen. Ich musste daher in Anbetracht der knapp gemessenen Zeit von einer näheren Untersuchung der jedenfalls entstandenen Isomeren Abstand nehmen.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass ich, in der Absicht, die Bildung eines grösseren Procentsatzes von Parasäure herbeizuführen, den Versuch machte, die Einwirkung von Brom auf Phenylpropionsäure bei constanter höherer Temperatur vorzunehmen. Allerdings wusste ich wohl, dass bei Ueberschreitung einer gewissen Grenze das Brom sich an der Seitenkette anlagert*, allein ich glaubte diese Grenze weit jenseits von 100° annehmen zu können und nahm die Bromirung mit einem grösseren Quantum Phenylpropionsäure bei der Temperatur des siedenden Wasserbades vor. Nach Beendigung des Processes überzeugte mich der bei Behandlung des Productes mit siedendem Wasser auftretende heftige Geruch nach Bromstyrol, sowie die Ausscheidung von Oeltröpfchen sofort, dass der Versuch misslungen war; sei es nun, dass die von vorn herein stattgehabte Erwärmung an sich schon unzulässig ist — sei es, dass die bei der Reaction relativ grosser Mengen frei werdende Wärme die gegebene Temperatur momentan sehr stark erhöhte. Ich trennte die Producte dieses Processes gleichfalls mittels Schwefelkohlenstoff, und erhielt vorzugsweise einen hoch schmelzenden Körper, der sich durch Schmelzpunkt u. Reactionen als die von Erlenmeyer untersuchte Phenyldibrompropionsäure (a. a. O.) erwies. Letztere liefert mit Wasser gekocht unter anderen Producten bekanntlich Bromstyrol.

Darstellung der Parabromphenylpropionsäure. — Die Methode, deren ich mich schliesslich zur Darstellung von mehr als 120 Grm. Parasäure bediente, war folgende:

Die Phenylpropionsäure (nicht mehr als 30 Grm. zu einem Processe) wurde gepulvert auf dem Boden eines langhalsigen Rundkolbens ausgebreitet; dann das berechnete Quantum Brom mit einem Ueberschusse von 2—3 Grm. auf ein Mal zugesetzt und umgeschüttelt, wobei sich die Masse mässig erwärmt und flüssig wird. Die Entwickelung von Bromwasserstoff beginnt sofort, und der Kolbeninhalt erstarrt bald wieder. Man bedeckt den Kolben einfach mit einem Uhrglase und überlässt die Masse etwa 12 Stunden sich selbst. Dann wurde von Zeit zu Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um die Reaction zu beschleunigen. Wenn der Process beendet, d. h. das Brom absorbirt ist, vertreibt man die Bromwasserstoffsäure durch einen Luftstrom. Die Masse, die dann auf dem Wasserbade weich wird oder schmilzt, übergiesst man mit siedendem Wasser, setzt etwas schweflige Säure zu und erwärmt unter häufigem Schütteln so lange, bis vollkommene Entfärbung eintritt.

Ich will hier bemerken, dass bei allen Bromirungen, wenn ich den rohen noch brom- und bromwasserstoffhaltigen Kolbeninhalt mit heissem Wasser zusammen-

---

*Vergl. Glaser, Liebig's Ann. 143. 329 u. Erlenmeyer, Ztschr. Chem. 1864. 545.

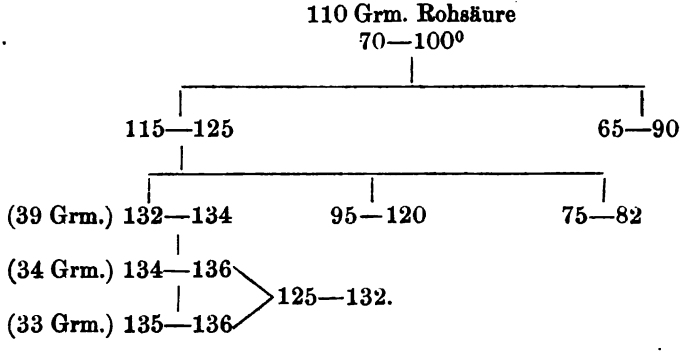
brachte, stets ein mehr oder weniger heftiger Geruch nach Bromstyrol auftrat, der manchmal so intensiv war, dass er den Geruch des Broms und Bromwasserstoffes verdeckte. Es wird also stets auch eine geringe Menge Dibromzimmtsäure gebildet, die jedoch durch das Behandeln mit siedendem Wasser unschädlich gemacht wird.

Die entfärbte Masse wurde in eine Schale gegossen, nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt, in einem Mörser fein zerrieben und so lange auf einem Saugtrichter mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaction mehr auf Schwefelsäure gab.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wird dann mit der 3—4 fachen Menge Schwefelkohlenstoff ca. $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt, wobei sie theils gelöst, theils fein suspendirt ist, dann rasch unter Schütteln abgekühlt.

Ich bemerke beiläufig, dass ein Versuch der Reinigung durch längeres Digeriren mit kaltem Schwefelkohlenstoffe sehr unbefriedigende Resultate gab.

Das Rohproduct schmolz gewöhnlich bei 70—100° und ergab nach der Reinigung ca. ein Drittel seines Gewichtes an reiner Parabromphenylpropionsäure. Auch der Verlauf des Reinigungsprocesses, den ich stets quantitativ verfolgte, war immer annähernd derselbe. Der nachstehende Stammbaum mag für diese Fractionirung als Durchschnittsbeispiel dienen.



Die Analysen, die ich von der gereinigten Säure machte, ergaben stets einen kleinen Ueberschuss von Kohlenstoff und Wasserstoff.

	Berechnet	gefunden		
	für $C_9H_9BrO_2$	1.	2.	3.
C	47,16	47,26	47,28	47,30
H	3,93	4,22	4,09	4,19

Die Parabromphenylpropionsäure resultirte aus dem gewöhnlichen Reinigungsprocesse in mehliger Form.

Eine Probe, die ich in sehr viel Schwefelkohlenstoff gelöst hatte, krystallisirte bei langsamem Verdunsten des letzteren in schönen, glänzenden platten Nadeln vom Schmelzp. 135°.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Parabromphenylpropionsäure. — Hinsichtlich der Darstellung der Sulphonsäuren standen mir die im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen zu Gebote, welche theils in der Abhandlung von Rudnew (Liebig's Ann. 173. 8), theils in der genannten Arbeit von Braunstein (a. a. O.) veröffentlicht sind. Man erhält in der Regel aus einer in Wasser schwer löslichen Säure eine leicht lösliche Sulphosäure, so dass ein Tropfen der Substanz, in Wasser gebracht, erkennen lässt, ob die Sulphonisirung beendet ist. Dann pflegt sich, nach Erlenmeyer's Beobachtung, wenn man der schwefelsauren Lösung Gelegenheit giebt, Wasser anzuziehen, der bei weitem grösste Theil

der gebildeten Säure auszuscheiden, den man dann leicht durch Absaugen von der Mutterlauge trennen kann.

Braunstein wandte bei Sulphonisirung der Phenylpropionsäure die fünffache Menge Nordhäuser Schwefelsäure an; ich berechnete meine Parabromsäure auf Phenylpropionsäure, und nahm, dem Verhältnisse der Moleculargewichte entsprechend nur das dreifache Gewicht an einer 20 p. c. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure.

Ich stellte zunächst mit 10 Grm. einer bei 134—135° schmelzenden Parabromphenylpropionsäure einen Vorversuch an, indem ich dieselbe langsam, unter beständigem Rühren in die Schwefelsäure eintrug, wobei die Temperatur auf 55° stieg.

Als alle Bromsäure eingetragen war, brachte ich einen Tropfen der tiefbraunen Flüssigkeit in Wasser, worauf sich sofort ein weisser krystallinischer Körper in moiréartig glänzenden Wolken ausschied, welcher jedoch unter dem Mikroskope ein wesentlich anderes Aussehen zeigte, als die Parabromphenylpropionsäure: Es waren lange Nadeln, während die Bromsäure unter dem Mikroskope unregelmässige Platten zeigt. Der entstandene Körper schmolz für sich allein nicht unter Wasser und hatte, zwischen Fliesspapier getrocknet, einen Schmelzpunkt von 109—110°. (Ein Gemisch dieser Nadeln mit Parabromphenylpropionsäure schmolz unter Wasser.) Da ich in diesem Körper die entstandene Sulphosäure vermuthen musste, konnte ich den Process als beendet ansehen; ich stellte nun die ganze Masse in einer flachen Schale über Wasser unter einer Glocke auf, um ihr Gelegenheit zu geben, das zum Krystallisiren nöthige Wasser anzuziehen.

Nach 36 Stunden fand ich den grössten Theil der Substanz erstarrt. Die durch Absaugen von der Mutterlauge befreite Ausscheidung wurde in wenig heissem Wasser gelöst und über Schwefelsäure gestellt. Nach 4—5 Tagen hatten sich grosse rhombische Tafeln ausgeschieden. Die Mutterlauge dieser rhombischen Krystallisation (noch stark schwefelsäurehaltig) gab mit Wasser noch einen Niederschlag: die schon erwähnten feinen langen Nadeln. Ich schloss daraus, dass sich 2 Säuren gebildet hatten: erstens die in rhombischen Tafeln krystallisirende, die ich einstweilen A nenne; dieselbe ist in mässig verdünnter Schwefelsäure schwer, in Wasser sehr leicht löslich; zweitens, die Nadeln (B), bei welchen sich die Löslichkeit umgekehrt verhält. Aus der ursprünglichen Mutterlauge (d. h. der Schwefelsäure) erfolgten über Wasser noch weitere Ausscheidungen, welche sich wie die ersten verhielten, d. h. ebenfalls aus Wasser umkrystallisirt, die rhombischen Tafeln lieferten. Als sich keine freiwillige Ausscheidung mehr bildete, versetzte ich die Lauge mit viel Wasser, wobei sich eine dem Volumen nach beträchtliche Quantität des Körpers B in den schon beschriebenen moiré-Wolken ausschied. Durch Glaswolle mittels der Saugpumpe von der Mutterlauge getrennt, stellte derselbe einen grauen Schlamm dar.

Da ich gefunden hatte, dass der Körper B in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem fast unlöslich ist, so kochte ich die schlammige Masse nochmals mit Wasser aus und saugte vom Rückstande ab. Ich erhielt auf diese Weise eine (unverhältnissmässig kleine) Quantität des Körpers B rein, in centimeterlangen feinen Nadeln krystallisirt. Auf dem Filter blieb ein grauer Schlamm zurück, von dem sich in Wasser nichts mehr löste. Ich glaubte es mit einem Gemische von Schwefel, ausgeschiedener Kohle etc. zu thun zu haben, fand aber später, dass in diesem Rückstande noch ein weiterer Körper (C) enthalten sei, der aber nur in minimalen Quantitäten auftritt und deshalb nicht näher untersucht wurde. Ich will nur bemerken, dass derselbe schwefelhaltig ist, sich beim Kochen in starkem Weingeiste auflöst, daraus mit Wasser wieder gefällt wird, eine kaum merklich saure Reaction besitzt und bei einer Temperatur von 250° noch nicht schmilzt. Die schwefelsaure Mutterlauge zeigte sich nach dem angegebenen Verfahren durch freiwilliges Krystallisiren so weit erschöpft, dass es sich nicht verlohnte, dieselbe noch mit kohlensaurem Baryt zu behandeln.

Den Körper A konnte ich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in ganz reinen wasserhellen Krystallen erhalten, wobei zu bemerken ist, dass bei Abwesenheit von Schwefelsäure die Krystallisation viel langsamer vor sich geht. Die Mutterlaugen dieser Säuren wurden auf dem Wasserbade weiter eingeengt, worauf abermals dieselbe Säure krystallisirte; doch war dieselbe zuletzt stets mit dem Körper B verunreinigt.

Die Quantität des Körpers B, welche ich aus diesem Versuche erhalten hatte, war zu gering, um etwas damit anzufangen, um so mehr als mir beim Umkrystallisiren viel verloren gegangen war.

Ich hatte unterdessen die Sulphonisirung mit einer grösseren Portion vorgenommen. Diesmal erhielt ich gleichfalls aus der Schwefelsäure eine starke Ausscheidung, die sich jedoch absolut nicht absaugen lassen wollte. Ich versetzte daher — um den löslichen Körper A wenigstens oberflächlich von dem unlöslichen B zu trennen, die ganze Masse mit so viel Wasser, bis kein Niederschlag mehr erfolgte.

Da ich früher beim Umkrystallisiren der verschiedenen Körper nach dem Erkalten an dem, den Kolben verschliessenden Uhrglase sublimirte Krystalle wahrgenommen hatte, schloss ich, dass irgend ein Körper dabei sein müsse, der mit Wasserdämpfen übergeht. Ich destillirte daher einen Theil des neuen Filtrates ab. Es ging mit den Wasserdämpfen eine weisse krystallinische Substanz (flockig) in erheblicher Menge über, die sich beim Erwärmen in dem mit abdestillirten Wasser löste und beim Erkalten in feinen Nadeln wieder auskrystallisirte. Dieser Körper reagirte nicht sauer, löste sich in Aether, war auch in kaltem Wasser nicht unlöslich. Beim Verbrennen auf dem Platinbleche zeigte er einen bittermandelölartigen Geruch.

Ich destillirte nunmehr das ganze Filtrat aus einer Retorte mit Wasserdämpfen, bis nichts mehr überging, und nachdem ich die schwefelsaure Lauge aus der Retorte entfernt, unterwarf ich auch den grauen Schlamm der Destillation mit Wasserdämpfen. Es ging dabei so viel feste Substanz über, dass sich das Kühlrohr sehr häufig verstopfte; die übergehende Substanz zeigte einen eigenthümlichen anisartigen Geruch und hatte den Schmelzp. 112—113°.

Dieser Umstand, sowie die bereits erwähnten Eigenschaften brachten mich auf den Gedanken, dass diese Substanz der oben erwähnte Körper B sei, und dies war auch in der That der Fall; denn als die Destillation beendet war, zeigten sich beim Erkalten der Flüssigkeit die moiréartigen Krystalle in der Retorte nicht mehr, und bei weiterem Eindampfen blieb nichts übrig als ein ganz unbedeutender krustiger Rückstand: der schon erwähnte Körper C, von welchem auch Spuren der gewonnenen Säure A beigemischt waren.

Der Umstand, dass B mit Wasserdämpfen übergeht, deutete darauf hin, dass es keine Sulphonsäure sei. Ich nahm daher eine qualitative Prüfung vor und fand zwar Brom, aber keinen Schwefel.

Ich übergehe die Einzelnheiten bei der Weiterverarbeitung der in diesem Processe gewonnenen Producte und will nur noch das Verfahren beschreiben, welches ich nach den bisherigen Erfahrungen als das zweckmässigste erkannte und zuletzt zur Darstellung grösserer Mengen der Säure A anwandte. (Fortsetzung folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 51. Chemisches 19. December 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Warren de la Rue und **H. W. Müller**, Versuche über die *disruptive Entladung einer Chlorsilbersäule*. Im Jahre 1875 (C.-Bl. 1876. 1. 292. 433) haben die Vff. Mittheilung über eine constante Chlorsilbersäule gemacht, welche aus 3240 Elementen bestand. Sie haben jetzt eine solche von 8040 Elementen in Thätigkeit, über deren Wirkung sie in der vorliegenden Arbeit berichten. Die Entladung dieser Säule zwischen zwei Polen, von denen entweder nur der eine oder beide in Spitzen enden, zeigt mehrere interessante Erscheinungen, welche der wahren Funkenentladung vorausgehen u. welche nicht beobachtet werden, wenn beide Pole in Kugeln oder in Scheiben endigen. Die Schlagweite zwischen einer positiven Spitze und einer negativen Scheibe beträgt bei 8040 Elementen 8,64 Mmtr.; aber es findet auch bei einem grösseren polaren Abstande immer noch eine durch einen Lichtschein wahrnehmbare Entladung Statt, welche selbst über die Distanz (29,5 Mmtr.) hinausgeht, die durch das von den Vff. angewandte Mikrometer gemessen werden kann. Endlich konnte auch noch der Uebergang des Stromes bei einem polaren Abstande von 13—15 Cmtr. nachgewiesen werden, indem man in den einen Poldraht eine Geissler'sche Röhre einschaltete; denn diese wurde leuchtend, selbst wenn der Strom zu schwach war, um zwischen den Polspitzen einen Lichtschein zu erzeugen. Der Strom, welcher während der dem Funken vorausgehenden leuchtenden Entladung übergeht, ist im Vergleiche mit dem, der nach der Entladung oder der Bildung des Volta'schen Bogens passirt, schwach, selbst wenn der Abstand der Pole um nicht mehr als 0,5 Mmtr. den übertrifft, welcher zwischen einer Spitze u. einer Scheibe noch die Entstehung eines Funkens gestattet. Die Vff. haben nachgewiesen, dass bei 9,14 Mmtr. Schlagweite jener Strom nur $^1/_{2564}$ desjenigen beträgt, welcher nach der disruptiven Entladung und nach der Bildung eines Lichtbogens bei 8,64 Mmtr. Abstand übergeht. Er wird auf $^1/_{45000}$ vermindert, wenn Spitze und Scheibe bis auf 29,46 Mmtr. von einander entfernt werden. Aber selbst bei diesem letzteren Abstande ist das Licht zwischen den Polenden noch sehr wahrnehmbar, und wenn man beide einander allmälig nähert und der positive Pol durch die Spitze gebildet wird, so lässt sich ein sehr starkes zischendes, knatterndes Geräusch vernehmen. Dieses ist weniger stark, wenn die Spitze negativ ist. Ueberhaupt ist die Natur der Entladung sehr verschieden, wenn man mit den Polen wechselt. Beobachtet man die Entladung mit Hülfe eines Mikroskopes, das zwischen Objectiv und Ocular mit einem drehenden Spiegel versehen ist, so erscheint sie weit weniger continuirlich, wenn die Spitze positiv, als wenn sie negativ ist. Im ersteren Falle erscheinen mehrere scharf getrennte Bilder, wenn der Spiegel langsam gedreht wird, während im letzteren Falle selbst bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 17 Touren in der Secunde die Entladung noch nicht in getrennte Bilder zerlegt werden kann. Bedeckt man die Scheibe, welche den einen Pol bildet, mit einem Stücke wohl getrockneten Briefpapieres von 0,10791 Mmtr. Dicke und derselben Grösse wie die Scheibe (11,401 Quadratcentimtr.), so findet eine beträchtliche Adhärenz zwischen Papier und Scheibe Statt und diese ist stärker, wenn die Spitze negativ als, wenn sie positiv ist. Beträgt der Polabstand 9,14 Mmtr., so bedarf es bei

negativer Spitze einer Zugkraft von 1944 Grm., bei positiver Spitze einer solchen von 1166 Grm, um das Papier von der Scheibe abzuziehen. Bei Anwendung von sphärischen oder ebenen Polen findet vor der disruptiven Entladung eine Lichtentwickelung nicht Statt, ebenso wenig eine wahrnehmbare Adhärenz eines zwischen den Polen eingeschaltenen Papierstreifens, welcher in der Regel eine diagonale Stellung zwischen beiden einnimmt. Unter Anwendung einer Spitze und einer Scheibe ist die disruptive Entladung bei 5000 bis 8000 Elementen länger, wenn die Spitze positiv ist; vermindert man aber die Zahl der Elemente auf 1000 bis 3000, so findet das Umgekehrte Statt. Die Länge des Funkens hängt auch sehr von der Form der Spitze ab. Zwischen einem Kegel von 20° und einer Scheibe beträgt bei 5640 Elementen die Schlagweite 4,68 Mmtr., mit 8040 Elementen 6,79 Mmtr.; wendet man eine Spitze an, deren Form sich einem Paraboloid von derselben Höhe u. Basis wie der Kegel nähert, so beträgt die Schlagweite bei 5640 Elementen 6,02 Mmtr. und bei 8040 Mmtr. 8,72 Mmtr. Die Quotienten $\frac{4,68}{6,02} = 0,776$ und $\frac{6,79}{8,72} = 0,778$ sind fast identisch und entsprechen dem Verhältnisse der Funkenlängen, welche man mit einer konischen Spitze und einer paraboloidischen Spitze erhält. Vergleichende Versuche ergaben, dass die Schlagweiten bei zunehmender Entfernung einer Spitze und einer Scheibe im geraden Verhältnisse zum Quadrate der Zahl der Elemente stehen. Zwischen ebenen, sphärischen oder cylindrischen Flächen gilt dieses Gesetz nicht, im Gegentheile nimmt die Schlagweite nahezu proportional mit der Zahl der Elemente selbst zu. Mit 1000 Elementen betrug beispielsweise die Schlagweite zweier sphärischen Flächen 0,127 Mmtr. und die zwischen einer Spitze und einer Scheibe 0,1295 Mmtr. Mit 8000 Elementen war jene auf 2,078, diese auf 8,94 und bei Anwendung zweier Spitzen auf 10,2 Mmtr. gestiegen. In den meisten Fällen ist das Metall ohne Einfluss auf die Länge des Funkens, doch macht das Aluminium eine Ausnahme, indem es einen viel längeren Funken giebt. Mit einer Aluminiumspitze ist der Funken im Verhältnisse von 1,242 zu 1 länger als bei Anwendung anderer Metalle. In verschiedenen Gasen variirt die Funkenlänge bei gleichem Drucke, doch steht sie nicht in einem einfachen Verhältnisse zur Dichte der Gase. Auch ist das Aussehen der Entladung je nach der Natur der Gase ein verschiedenes. In Luft zeigt der Lichtbogen unter dem Mikroskope eine deutliche Schichtung. Die Schichten stehen einander sehr nahe und lassen sich selbst mit dem drehenden Spiegel nur schwer beobachten. In Wasserstoff ist bei Anwendung einer positiven Spitze der centrale Theil des Lichtbogens von einer prachtvoll blauen Aureole umgeben; ist die Spitze negativ, so bewegt sich der Bogen sehr rasch und auf der positiven Scheibe erscheint eine Art Stern. In diesem Falle zeigt sich vor der disruptiven Entladung ein sehr bleicher Lichtschein in Form einer Glocke, welche von der Spitze bis zur Peripherie der Scheibe geht. In Stickstoff ist der Bogen rothviolett, in Sauerstoff ähnlich wie in Luft. Wenn ein sehr starker Widerstand, z. B. 4000000 Ohm, eingeschaltet wird, so ändert die Erscheinung ihr Aussehen vollständig: an Stelle der gewöhnlichen disruptiven Entladung unter Bildung eines Volta'schen Bogens schlägt zwischen den Polen eine ganze Reihe glänzender Funken über, welche einander mehr oder weniger rasch folgen, gerade wie bei einer Elektrisirmaschine. Diese Funken durchbohren ein zwischen den Polen eingeschaltetes Blatt Papier und erzeugen darin sehr kleine Löcher. (C. r. **85.** 791.)

C. H. Stearn und **J. W. Swan,** Neue Form für die *Sprengel-Pumpe.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1764.)

2. Allgemeine Chemie.

J. Béchamp, Ueber die *Wechselwirkung wasserfreier Säuren und Basen.* Es ist noch eine offene Frage, ob die wasserfreien Säuren, welche die modernen Chemiker Anhydride nennen, um die Säurefunction derselben in Abrede zu stellen, in der That Säuren sind oder nicht. Wenn bewiesen werden kann, dass wasserfreie Säuren, welches auch ihre Natur sei, fähig sind, sich mit wasserfreien Basen verschiedener Art zu verbinden, so wird die ältere Ansicht, welche nur wasserfreie Säuren und Basen kennt, dadurch eine bedeutende Stütze erlangen.

1. *Einwirkung wasserfreier Mineralsäuren auf wasserfreie mineralische Basen.* Schon Bussy hat gezeigt, dass schwefels. Baryt durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreien Baryt entstehen kann. Ebenso lässt sich borsaurer Kalk darstellen, indem man gebrannten Kalk mit entwässerter Borsäure schmilzt. Die Verbindung erfolgt unter Entwickelung von Wärme und Licht.

2. *Einwirkung wasserfreier organischer Säuren auf wasserfreie mineralische Basen.* Vf. hat wasserfreie Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure auf Kalk, Baryt, Blei- und Quecksilberoxyd einwirken lassen. Kalk wurde mit wasserfreier Essigsäure und zugleich mit einem Thermometer in eine Röhre gebracht und diese dann vor der Lampe geschlossen. Man erhitzte 4 Stunden lang in einem Bade von 133°. Die innere Temperatur stieg auf 141° und erhielt sich ungefähr 20 Minuten lang auf dieser Höhe. Die Masse nahm an Volum

zu und der Kalk löschte sich in der wasserfreien Säure. Das von der überschüssigen Säure befreite und in Wasser gelöste Product krystallisirte wie essigs. Kalk u. besass auch dessen Zusammensetzung. Ebenso verbindet sich diese Säure direct mit wasserfreiem Baryt bei 100°. Butter- und Capronsäure verbinden sich gleichfalls bei 120° mit wasserfreiem Kalk. Die Menge des erhaltenen Salzes entspricht fast der theoretischen. Auch mit Blei- u. Quecksilberoxyd verbindet sich die wasserfreie Essigsäure direct. Die daraus in nahezu theoretischer Menge entstehenden Salze krystallisiren nach der Entfernung des Säureüberschusses ganz mit den Eigenschaften, die man an ihnen kennt. Bei Anwendung von Quecksilberoxyd darf man die Temperatur von 105° nicht übersteigen. Geschieht dies, so schwärzt sich die Masse und das Rohr wird zerschmettert. Vf. will diese Erscheinung noch genauer untersuchen.

3. *Einwirkung wasserfreier Mineralsäuren auf wasserfreie organische Radicale.* Vf. hat hierauf bezügliche Versuche nicht selbst ausgeführt, da man deren schon kennt. Dumas und Peligot erhielten schwefels. Methyloxyd, indem sie wasserfreie Schwefelsäure und Methyloxyd zur Einwirkung brachten. Wetherill stellte schwefels. Aethyloxyd dar, indem er die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in wasserfreien Aether leitete.

4. *Einwirkung wasserfreier organischer Säuren auf wasserfreie organische Radicale.* Reactionen dieser Art gehen nur schwierig von Statten. Man muss sehr lange erhitzen. Wurtz hat Aethylenoxyd direct mit wasserfreier Essigsäure verbunden u. essigs. Aethylenoxyd erhalten. Vf. selbst liess Buttersäure und Essigsäure auf Aethylenoxyd einwirken u. erhielt Aether von den gleichen Eigenschaften und demselben Siedepunkte wie die nach anderen Methoden dargestellten. (C. r. **85**. 799.)

3. Anorganische Chemie.

W. Bornemann, Ueber *Chlorjod, Bromjod, Chlorbrom und deren Verhalten gegen Wasser.* Die Resultate dieser Untersuchung sind folgende: 1. Bestätigung der Angabe Schützenberger's, dass reines Chlorjod im zugeschmolzenen Rohre selbst in der Kälte flüssig bleibt, dagegen beim Oeffnen desselben erstarrt. 2. Chlorjod krystallisirt bei Gegenwart von JCl_3 auch im zugeschmolzenen Rohre. 3. Beim Destilliren des Chlorjodes tritt theilweise Zersetzung in Jod und JCl_3 ein und wird der gleiche Vorgang schon durch längere Berührung des Chlorjodes mit Luft veranlasst. 4. Chlorjod ist, wie schon früher bekannt, in Wasser nicht ohne Jodausscheidung löslich; dagegen löst es sich (unter Zersetzung eines Theiles desselben in Salzsäure, Jodsäure u. Jod, welches letztere durch das sich entwickelnde Chlor in Lösung gebracht wird) in verdünnter Salzsäure ohne Jodausscheidung, wodurch die Darstellung des Chlorjodes nach Bunsen erklärt wird. 5. Jod, in verschiedenen Wassermengen suspendirt, braucht um so mehr Chlor zur Lösung, je mehr Wasser zugegen ist; ferner nehmen die verschiedenen Lösungen um so mehr Chlor auf, je verdünnter sie sind; doch tritt vollständige Ueberführung des Jods in Jodsäure erst ein, wenn auf 1 Thl. Jod mindestens 10 Thle. Wasser zugegen sind. In den mit Chlor gesättigten concentrirten Lösungen scheidet sich Jodsäure ab und aus der darüberstehenden rothbraunen Flüssigkeit kann im luftverdünnten Raume JCl_3 absublimirt werden. 6. Bromjod ist ein krystallinischer Körper von der Farbe des Jods, lässt sich unter theilsweiser Zersetzung destilliren, sublimirt in farrenwedelähnlichen Krystallaggregaten und löst sich in Wasser unter viel geringerer Jodausscheidung als das Chlorjod. 7. Es giebt kein Bromjodhydrat von der Formel $BrJ + 5H_2O$. 8. Chlorbrom ist eine rothbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche nur bei einer Temperatur bis + 10° beständig ist, bei höherer Temperatur dagegen zum grössten Theile in ihre Bestandtheile zerfällt. 9. Es existirt kein Chlorbromhydrat von der Formel $BrCl + 5H_2O$, sondern die krystallinische Masse, welche beim Versetzen von Chlorbrom mit Wasser bei einer Temperatur unter 0° erhalten wird, würde, wenn man sie überhaupt als Verbindung ansehen will, die Formel $BrCl + 10H_2O$, analog dem $Cl_2 + 10H_2O$ und $Br_2 + 10H_2O$ fordern. (Ann. Chem. **189**. 183.)

J. M. Thomsen, *Doppelverbindungen von Nickel und Kobalt.* Bei einem Versuche, das von Vohl beschriebene Nickel-Kobalt-Kalium-Sulphat, $NiCoK_4(SO_4)_4.12H_2O$, darzustellen, fand es sich, dass die aus einer die einfachen Kalisulphate der beiden Metalle in molecularen Mengen enthaltenden Lösung successive sich ausscheidenden Krystalle verschiedene Farben besassen und gleichzeitig auch Dichroismus zeigten. Die ersten Fractionen sind grünlich grau in der Masse und das Nickel-Kalium-Sulphat herrscht in ihnen vor; die später sich ausscheidenden Krystalle erscheinen mehr und mehr kirschroth mit vortretendem Kobalt-Kalium-Sulphate. Vf. meint, dass Vohl's Formel richtig sein dürfte für isomorphe Metalle, deren Atomgewichte sich bedeutend von einander unterschieden, nicht aber wenn solche, wie Nickel und Kobalt, die gleiche Atomgewichte haben, in Doppelsalzen vorkämen, wo dann hohe Molecularformeln erforderlich wären, um die Constitution auszudrücken. Die optischen Eigenschaften der verschiedenen Fractionen waren verschieden. Die Farben, die sich längs der verschiedenen Axen zeigten, folgten aufeinander in der Ordnung des Spektrums; in den ersten Theilen mengen sich die mehr brechbaren Strahlen des Kobalt-

spektrums mit dem Grün des Nickels, während in den späteren Fractionen die Kobaltlinien deutlich zum Vorscheine kommen. Dass diese Salze nicht blos Mischungen seien, erhellt aus der Thatsache, dass grosse Krystalle durchweg denselben Dichroismus zeigen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1763.)

4. Organische Chemie.

E. Puchot, Untersuchungen über das *Butylen und seine Derivate.* Das Butylen ist von verschiedenen Chemikern dargestellt und untersucht worden. Wurtz stellte es aus Butylalkohol durch Einwirkung von Chlorzink dar. Da die Anwendung dieses Reagens gewisse Vorsichtsmaassregeln nöthig macht, so glaubte Vf., dass es bequemer sein würde, Schwefelsäure auf Butylalkohol einwirken zu lassen. Allerdings erhält man, wenn man die Darstellung in derselben Weise wie die des ölbildenden Gases versucht, nur eine sehr ungenügende Ausbeute, doch fand Vf., dass, wenn man der Schwefelsäure nur ein wenig schwefels. Kalium oder Calcium oder noch besser ein Gemenge beider Salze zusetzt, der Process regelmässig von Statten geht und ein befriedigendes Resultat liefert. Um in dieser Weise das Butylen darzustellen, bringt man in einen Kolben von etwa 400 C.-C. Inhalt 100 Grm. Schwefelsäure und 100 Grm. Butylalkohol, wobei man Sorge trägt, den letzteren langsam an der Wand des Kolbens hinabfliessen zu lassen, damit er obenauf schwimmt; darauf stellt man das Gefäss in kaltes Wasser und mischt vorsichtig, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden. Andererseits bereitet man ein inniges Gemenge von 40 Grm. schwefels. Kalium und 160 Grm. stark geglühtem Gyps und bringt das Pulver in den Ballon, indem man fortfährt zu schütteln. Hierauf wird letzterer mit zwei Waschflaschen, welche Kalkmilch enthalten und mit einem Gasableitungsrohre versehen sind, verbunden und vorsichtig erhitzt, worauf die Gasentwickelung alsbald beginnt. Die angegebene Menge liefert etwa 12 Liter Gas, d. h. 25—30 p. c. von dem Gewichte des angewandten Alkohols. Das Butylen ist in seinem 10fachen Gewichte Wasser löslich; Essigsäuremonhydrid absorbirt sein 62faches Volum. Die Dichte des Gases ist nahezu = 2. Es ist durch Abkühlung leicht condensirbar und siedet bei —4°. Seine Dichte bei —13,5° ist 0,635. Während der Darstellung des Butylens destillirt eine gewisse Quantität der Flüssigkeit mit über, condensirt sich in der ersten Waschflasche und bildet eine auf der Kalkmilch schwimmende Schicht. Aus dieser konnte Vf. zwei andere Producte abscheiden, von denen das eine bei 98° und das andere bei 180° siedet. Bei der Analyse erwies sich eines als Butyläther C_8H_9O, dessen spec. Gewicht gleich 0,770 und dessen Dampfdichte gleich 3,29 ist. Das andere Product hat die Zusammensetznng C_8H_8, bei 0° das spec. Gewicht 0,781 und die Dampfdichte 6,12. Diese beiden Körper sind dieselben, welche bei der Zersetzung der Phosphorbuttersäure durch Wärme entstehen. Leitet man Butylengas in concentrirte Schwefelsäure, so scheint es sich zuerst darin zu lösen; aber bald scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine farblose Schicht ab. Vf. konnte durch eine und dieselbe Menge Schwefelsäure (100 Grm.), bevor deren Wirksamkeit erschöpft war, 130 Liter Gas leiten. Die auf solche Weise entstehende Flüssigkeit ist ein sehr complicirtes Gemenge. Vf. konnte darin verschiedene Producte unterscheiden: das eine, welches bei 120° siedete, hat die Zusammensetzung C_8H_9; alle übrigen scheinen Isomere des Butylens zu sein. Das Butylen aus Butylalkohol wird durch Brom absorbirt und als Hauptproduct entsteht hierbei das Bromür, dessen Siedepunkt 153° und dessen spec. Gew. 1,805 ist. Das Butylen wird durch hinreichend conc. Jodwasserstoffsäure absorbirt und liefert ein flüssiges Product, welches sich an der Oberfläche der Lösung abscheitet, den Siedep. 101° und bei 0° das spec. Gew. 1,58 hat. Durch essigs. Silber wird es zersetzt und giebt je nach der Art, wie man dabei verfährt, entweder das ganze Butylen oder einen Theil desselben ab. Eine Verbindung des Butylens mit Chlorwasserstoff konnte weder direct noch durch Zersetzung des Jodhydrates durch Chlor erhalten werden. Die Einwirkung des Clors auf Butylen ergab interessante Resultate. Im zerstreuten Tageslichte eine dem Aethylenchlorid homologe Verbindung von der Formel $C_8H_8Cl_2$. Lässt man das Chlor im directen Sonnenlichte einwirken, so findet Substitution von Wasserstoff Statt; sobald aber das Product die Zusammensetzung $C_8H_4Cl_6$ erreicht hat, hört die Einwirkung auf, so dass man jenen Körper als das Endproduct der Reaction betrachten kann. Setzt man die Einwirkung von Chlor auf $C_8H_4Cl_6$ im Sonnenlichte unter Erwärmung fort, so entweicht Wasserstoff, doch ohne Substitution von Chlor, und man gelangt zu einer Verbindung $C_8H_2Cl_6$, welche wiederum das Endproduct dieser Reaction zu sein scheint. Kalilauge wirkt auf die genannten drei Chlorverbindungen ein. Aus dem Producte $C_8H_8Cl_2$ wird dadurch 1 Aeq. Chlorwasserstoff leicht entfernt und durch wiederholte Einwirkung scheint es möglich, auch das andere Aequivalent zu entfernen, so dass man dann ein Product von der Formel C_8H_6 erhalten würde. Die Verbindung $C_8H_4Cl_6$ mehrere Male mit Kalilauge behandelt giebt 4 Aeq. Chlorwasserstoff ab und hinterlässt einen Kohlenwasserstoff C_8Cl_2. Das letzte Product $C_8H_2Cl_6$ endlich wird am leichtesten durch Kalilauge angegriffen und liefert unter Austritt von 2 Aeq. Chlorwasserstoff das Chlorür C_8Cl_4. (C. r. **85.** 757.)

J. H. Gladstone, *Talgkerzen, die lange der Einwirkung von Seewasser ausgesetzt waren.* Man fand solche Kerzen in den Trümmern eines Schiffes, das im J. 1702 an der spanischen Küste gescheitert war. Der Talg erschien als eine schwere brüchige Masse, die sich bei der Analyse als Gemenge von Natron- und Kalksalzen ergab; es haben somit Natrium- und Calcium die dreiatomige Gruppe C_3H_5 ersetzt. Es verdient als bemerkenswerth hervorgehoben zu werden, dass, obgleich der Talg 173 Jahre lang mit einer unbeschränkten Masse von Seewasser in Berührung gewesen, doch nur etwa eine Hälfte desselben Veränderung erlitten hat. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1764.)

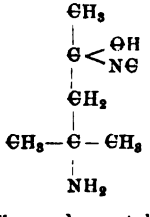
L. Balbiano, Ueber die *Chlorbuttersäure.* Trockenes Chlor wirkt auf erwärmte Buttersäure im Dunkeln kaum, im diffusen Lichte langsam, dagegen im directen Sonnenlichte, wie bereits Pelouze u. Gélis angaben, sehr rasch ein. Lässt man auf 1 Mol. Säure 2 Atome Chlor zutreten, so entsteht neben Monochlorbuttersäure dennoch eine gewisse Menge höher gechlorter Producte, wahrscheinlich meist Dichlorbuttersäure. Das Gesammtproduct wurde durch Alkohol und Salzsäure ätherificirt und die Aether systematisch fractionirt. Der in dieser Weise als Hauptproduct erhaltene Monochlorbuttersäureäther siedet bei 741 Mmtr. bei 168—169° und wiegt 1,072 bei 0°; er ist demnach verschieden von dem Aether, welchen Markownikoff aus Chlorbutyrylchlorür darstellte und welcher bei 156—160° kocht. Das vom Vf. bereits unternommene Studium der entsprechenden Oxybuttersäure soll über die Art der Isomerie Auskunft geben. Der Aether wird unter Bildung von Salzsäure schon durch Wasser langsam, aber rascher in der Wärme, zersetzt. Vf. hat nachgewiesen, dass unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nur eine einzige Monochlorbuttersäure entsteht, und dass auch bei Gegenwart einer geringen Menge Jod eine Säure von denselben Eigenschaften erhalten wird. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1749.)

W. Heintz, Ueber die *Einwirkung der Blausäure auf salzsaures Diacetonamin.* Erhitzt man ein Gemisch von salzsaurem Diacetonamin in wenig Wasser gelöst mit Blausäure zehn Stunden lang auf 120°, so erhält man nach dem Verdunsten im Vacuum tafelförmige Krystalle, die beim Erhitzen mit Alkohol wieder in salzsaures Diacetonamin und Blausäure zerfallen. Auch schon in der Kälte zersetzt sich die alkoholische oder wässerige Lösung unter Entwickelung von Blausäure. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab $C_7H_{15}N_2OCl$. Die Krystalle dieser Blausäureverbindung des salzs. Diacetonamins erscheinen als rhombische Prismen, deren stumpfe wie scharfe Prismenkanten stark abgestumpft sind. Im trockenen Zustande lassen sie sich unzersetzt aufbewahren. Bei der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung musste Vf. darauf verzichten, noch andere Verbindungen daraus darzustellen, doch wurde wenigstens der Versuch ausgeführt, durch Einwirkung starker Salzsäure auf die bei 120° längere Zeit erhitzte Mischung von Blausäure mit einer conc. wässerigen Lösung von Diacetonamin die der blausauren Verbindung entsprechende Alkoholsäure zu erzeugen. Die Untersuchung der dabei resultirenden Producte ist noch nicht beendet; doch ist Vf. dabei zu einer Substanz von anderer Zusammensetzung und Beschaffenheit gelangt, als die erwartete. Die dunkelbraune Flüssigkeit, welche durch zehnstündige Einwirkung einer Temperatur von 120° C. auf ein Gemisch einer ziemlich conc. wässerigen Lösung von salzsaurem Diacetonamin mit überschüssiger Blausäure erhalten wird, erhitzt sich merklich, wenn rasch das gleiche Volumen rauchender Salzsäure hinzugesetzt wird. Gleichzeitig scheidet sich Salmiak ab. Zur Vollendung der Reaction muss die Mischung längere Zeit, etwa 6 Stunden, am Rückflusskühler gekocht werden. Der gebildete Salmiak wird durch Verdunsten und Auswaschen mit Alkohol abgeschieden, welche Operation zweckmässig noch einmal mit dem Filtrat ausgeführt werden kann. Eine Probe der so erhaltenen alkoholischen Flüssigkeit hat Vf. mit ebenfalls alkoholischer Lösung von Platinchlorid versetzt, doch so, dass der zuerst durch eine geringe Menge des letzteren erzeugte Niederschlag (Platinsalmiak) abfiltrirt, dann erst nach Zusatz eines geringen Ueberschusses der Platinchloridlösung durch Aether das Platinsalz gefällt ward. Der Niederschlag erschien körnig, aber eigentlich nicht krystallinisch. Mit Aetheralkohol gewaschen und in heissem Wasser wieder gelöst schied sich das Salz in sehr dunkel gefärbten, wenig deutlichen Krystallen aus, die unter dem Mikroskope als rhombische Tafeln erschienen. Dieser Umstand sowie der, dass das Salz sehr dunkel gefärbt war und unter dem Mikroskope nicht eine ganz gleichmässige Gestalt zeigte, ja zum Theil schwerer löslich erschien als die Hauptmasse desselben, nöthigte den Vf., nach einer anderen Methode der Reindarstellung zu suchen. Kochen mit Kupferoxyd führte auch nicht zum Ziele. Es wurde deshalb in folgender Weise verfahren. Die Gesammtmenge der alkoholischen Flüssigkeit wurde verdunstet, in Wasser gelöst und nun Silberoxyd und Schwefelsäure in der Menge hinzugefügt, dass alles Chlor als Chlorsilber niederfiel und die Flüssigkeit sauer reagirte, darauf wurde filtrirt und aus dem Filtrat das Silber mit Schwefelwasserstoff, die überschüssige Schwefelsäure durch Barythydrat genau ausgefällt. Die dann abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Verdunsten kleine glänzende, farblose, prismatische Krystalle, die aus der Alkohollösung umkrystallisirt werden können. Sie sind nämlich in heissem Alkohol weit leichter löslich als in kaltem. Die hierbei resultirenden Mutterlaugen enthielten zwar noch etwas des in dieser Weise leicht rein darstellbaren Körpers, aber auch noch andere Substanzen,

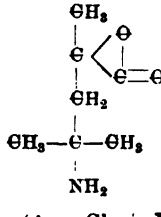
deren Natur Vf. deshalb bisher noch nicht ermitteln konnte, weil jene Mutterlaugen durch einen unglücklichen Zufall verloren gingen. Jene Krystalle, welche bei 100° C. ohne Gewichtsverlust getrocknet werden können, wurden der Analyse unterworfen, die zu der Formel $C_7H_{13}NO_2$ führte. Die Krystalle sind vollständig ohne Wirkung auf Lackmuspapier. Bei 100° C. verflüchtigen oder verändern sie sich in keiner Weise, bei höherer Temperatur aber sublimiren sie in vollkommen farblosen Nadeln. Schnell erhitzt schmelzen sie bei einer über 180° C. liegenden Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In Wasser ist der Körper ziemlich leicht löslich, in heissem Alkohol viel leichter als in kaltem. Aether nimmt nur eine Spur davon auf. Verbindungen scheint dieser Körper nicht zu bilden; denn wenn er mit Kupferoxydhydrat gekocht wird, so löst sich nichts davon auf, oder doch nur eine äusserst geringe Menge. Wird ein Theil desselben in Wasser gelöst und die Lösung in zwei Theilen krystallisirten Platinchlorids versetzt und im Vacuum verdunstet, so krystallisirt er in farblosen prismatischen Krystallen aus der Platinchloridlösung unverändert heraus. Ebenso entsteht, wenn man die Substanz in alkoholischer Salzsäure löst, festes Platinchlorid hinzufügt und endlich durch Aether fällt, erst dann ein Niederschlag, wenn die Menge des Aethers sehr gross wird. Der Niedershlag ist aber flüssig, löst sich, wenn man die überstehende Aetherflüssigkeit abgegossen hat, in wenigen Tropfen Alkohol wieder auf, und das dreifache Volumen, selbst das zehnfache Volumen Aether giebt nun keinen Niederschlag mehr. Löst man ihn in Salzsäure und verdunstet die Lösung bei gelinder Wärme, so bleibt ein Rückstand, der bei 105° C. im Luftbade getrocknet stets an Gewicht abnimmt, so dass schliesslich das Gewicht geringer wird, als das der angewandten Substanz. Dabei beobachtete Vf., dass eine merkliche Menge der Substanz sublimirte. Sie setzte sich in einem Glasrohre ab, durch welches die durch Erhitzen verflüchtigten Wasserdämpfe entweichen sollten. Der Rückstand enthält Chlor, so dass Vf. Anfangs meinte, eine salzsaure Verbindung erhalten zu haben. Die Menge des in der Substanz rückständigen Chlors ist aber so gering, dass diese Annahme nicht festgehalten werden kann. Die Erklärung für diese Thatsache liegt darin, dass die Substanz beim Abdampfen mit Salzsäure zum Theil zersetzt wird. Es bildet sich dabei die salzsaure Verbindung einer Basis, welche in der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit durch Fällung mit Platinchlorid in alkoholischer Lösung und Zusatz von Aether nachgewiesen werden kann. Ammoniak aber entsteht dabei nicht; denn dieses Platinsalz löst sich leicht in Wasser. Welche Basis entsteht, hat noch nicht ermittelt werden können.

Was nun die Constitution dieses Körpers anlangt, so hält ihn Vf für das Anhydrid einer Amidotrimethylbutylactinsäure, oder richtiger, für den zusammengesetzten Aether derselben, für *Amidotrimethylbutyllactid*. Er meint, dass aus dem Diacetonamin durch Blausäure zunächst die oben erwähnte Verbindung I. und aus dieser dann durch Kochen mit Salzsäure II. entstanden ist. Ist dies wirklich die Structurformel des analysirten Körpers, so ergiebt sich von selbst, dass er Basen nicht binden kann, wie der Versuch gelehrt hat. Freilich sollte man meinen, dass er wie das Glykokoll eine schwache, auf Lackmuspapier nicht wirkende Basis sein, also sich mit Säuren binden müsse. Bis jetzt ist Vf. noch nicht im Stande diese Anomalie zu erklären. Vielleicht gelingt es später doch noch, Verbindungen mit Säuren darzustellen. (Ann. Chem. **189**. 231.)

I.



II.



J. G. Kramers, Ueber die *Zersetzungsproducte des Chlorbenzols in der Glühhitze*. Durch wiederholte Destillation wurde das Chlorbenzol in folgende Substanzen zerlegt: 1. Diphenyl, 2. ein bei 280—283° siedendes gelbliches Oel, 3. ein bei 308—312° siedendes gelbliches Oel, 4. *p*-Dichlordiphenyl vom Siedep. 315°, 5. über 330° siedende Destillationsrückstände. Das Oel No. 2 erstarrt noch nicht bei —10°. Die Analyse gab Zahlen, welche annähernd mit der Formel $C_{12}H_9Cl$ übereinstimmen, woraus hervorgeht, dass hier wahrscheinlich ein mit etwas Dichlordiphenyl verunreinigtes Chlordiphenyl vorliegt. Die Fraction 308—312° hat die Zusammensetzung des Chlordiphenyls $C_{12}H_9Cl$ und ist *p*-Chlordiphenyl, denn es liefert bei der Oxydation *p*-Chlorbenzoësäure. (Ann. Chem. **189**. 135.)

W. Thörner, Untersuchungen über das *Paratolylphenylketon*. 1. *Chlorderivate des Paratolylphenylketons*: a. Einwirkung von PCl_5; b. Einwirkung von Chlor in der Wärme, wobei *p*-Benzoylbenzylchlorid, $C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_2Cl$, *p*-Benzoylbenzylenchlorid, $C_6H_5—CO—C_6H_4—CHCl$, und *p*-Benzoylbenzotrichlorid, $C_6H_5—CO—C_6H_4—CCl_3$, entstehen. — 2. Ueber die *aus dem p-Tolylphenylketon bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe entstehenden isomeren Pinakoline*. (Ann. Chem. **189**. 83; C.-Bl. 1877. 84.)

Latour und **Magnier de la Source**, Ueber das *Quercetagetin*. Mit diesem Namen bezeichnen die Vff. einen gelben krystallisirbaren Farbstoff, welcher in den Blumen verschiedener Arten von Tagetes, namentlich in T. patula vorkommt. Es soll dadurch zugleich

an den Ursprung des Stoffes und an die chemische Natur desselben erinnert werden. Das Quercetagetin besitzt nämlich alle Eigenschaften des Quercetins, welches im freien Zustande in den Blüthen gewisser Pflanzen und, an Zucker gebunden, in verschiedenen Glykosiden: wie Quercitrin, Rutin, Meletin, Robinin und Thuyin vorkommt. Zu seiner Darstellung wird 1 Kgrm. der getrockneten und gepulverten Blüthen in einem Deplacirungsapparate mit 85 procent. Alkohol behandelt, das alkoholische Extract wird mit ungefähr $^1/_5$ seines Volums Wasser versetzt und destillirt. Sobald die $^4/_5$ Alkohol übergegangen sind, bringt man den noch heissen Retorteninhalt auf ein zuvor befeuchtetes reines Tuch und wäscht den pulverförmigen Rückstand mit siedendem Wasser. Hierauf wird letzterer auf Gypsplatten oder Ziegelsteinen, zuletzt bei gelindem Erwärmen, getrocknet. Das so erhaltene Product ist ein Gemenge von Wachs, Harz und Quercetagetin. Man mischt es mit seinem vierfachen Gewichte gewaschenem und getrocknetem Quarzsande und extrahirt es mit Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform, bis das Lösungsmittel ungefärbt abläuft. Hierauf trocknet man den Rückstand, behandelt ihn mit siedendem Alkohol, entfärbt die Flüssigkeit mit Thierkohle, filtrirt und versetzt die alkoholische Lösung mit destillirtem Wasser. Das Quercetagetin wird hierdurch niedergeschlagen und auf einem Filter gesammelt. Nach dem Trocknen löst man es von Neuem in 85 procent. Alkohol, entfärbt abermals durch Thierkohle, filtrirt heiss, verdampft in einer Porcellanschale und setzt ein wenig destillirtes Wasser hinzu. Sobald $^4/_5$ des Alkoholes verdampft sind, bildet sich ein voluminöser Niederschlag, welchen man auf einem Filter sammelt und mit heissem Wasser wäscht. Dieser wird rasch getrocknet u. dann von Neuem in 4—5 Thln. 60 proc. siedenden Alkohols gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich die grösste Menge des Quercetagetins in gelben Krystallen ab. Man trennt dieselben von der alkoholischen Flüssigkeit und überlässt sie 24 Stunden lang der Ruhe. Durch Vermischen der Mutterlaugen mit Wasser kann man noch einen Antheil des Quercetagetins von geringerer Reinheit erhalten. Dieser Zustand ist durch die absolute Abwesenheit der röthlichen Zone stark charakterisirt, welche man an den Rändern der Porcellanschale während des Eindampfens einer alkoholischen Lösung von nicht reinem Quercetagetin beobachtet. Vergleicht man die Reactionen des Quercetagetins in alkoholischer Lösung mit denen des durch Spaltung des Quercitrins erhaltenen Quercetins, so erweisen sich beide als identisch; aber die Krystallform der beiden Producte ist sehr verschieden; auch ist die Löslichkeit in 20proc. Alkohol nicht die gleiche, und während das Quercetin aus 85proc. Alkohol nicht krystallisirt, setzt sich das Quercetagetin in Form feiner verfilzter Nadeln ab. Letzteres verliert bei 100° 11,42 p. c. Krystallwasser; bei 120 bis 200° vermehrt sich die Wasserabgabe nicht; man muss also jene 11,42 p. c. als die Gesammtmenge des vorhandenen Hydratwassers betrachten. Das Quercetin aus Quercitrin verhält sich, wenn es vollkommen rein ist, ebenso. Die Zusammensetzung des krystallisirten Quercetagetins entspricht der Formel $C_{27}H_{22}O_{13} + 4H_2O$. Vergleicht man diese Formel mit der von Hlasiwetz für das Quercetin aufgestellten ($C_{27}H_{18}O_{12}$), so sieht man, dass jene von dieser um $H_2O + H_2$ differirt. Das Molekül Wasser, um das es sich handelt, kann selbst bei 200° nicht beseitigt werden, ist also jedenfalls ein integrirender Bestandtheil des Quercetagetins. Was den Wasserstoff (H_2) betrifft, so entsprechen die von Hlasiwetz erhaltenen analytischen Zahlen (C = 60, H = 3,90) besser der Formel $C_{27}H_{20}O_{12}$, d. h. der von Hlasiwetz gegebenen + H_3. Die Vff. haben, um zwischen den beiden Formeln, $C_{27}H_{20}O_{12}$ und $C_{27}H_{18}O_{12}$, zu entscheiden, durch Spaltung von Quercitrin reines Quercetin dargestellt, bei 200° getrocknet und analysirt. Es wurden Zahlen erhalten, welche weit besser mit der ersteren als mit der letzteren Formel übereinstimmten. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**, 337,)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Munk, Ueber das *Vorkommen von Sulphocyansäure im Harne* und ihre quantitativen Verhältnisse. Vf. hat sich unabhängig von Gscheidlen (S. 88) mit derselben Frage wie dieser beschäftigt. Er ging von der Thatsache aus, dass wässerige Lösungen der Sulphocyansäure sich beim Kochen zum grössten Theile zersetzen unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Blausäure und Persulphocyansäure. Der Alkoholextractrückstand von etwa 1 Liter Harn wurde in Wasser gelöst und mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag gewaschen und mit Schwefelsäure zersetzt; das Filtrat nach vorgängiger Alkalisirung stark eingedampft, dann mit Salzsäure destillirt: im Destillate war Schwefelwasserstoff und Blausäure nachweisbar. Ebenso gelang die Darstellung aus dem Aetherextracte. Sehr zweckmässig ist auch die Isolirung mit Hülfe des Silberniederschlages. Da Rhodanalkalien mit Silberlösung einen sehr schwer löslichen Niederschlag geben, so enthielt auch der im Harne durch Silberlösung bewirkte Niederschlag neben Chlorsilber Rhodansilber. Zersetzt man denselben, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff, so giebt mitunter das Filtrat direct mit Eisenchlorid Rothfärbung (bei Verwendung von 200 C.-C. Harn); ist dieses nicht der Fall, so giebt es doch beim Destilliren Schwefelwasserstoff und Blausäure. Auch beim blossen Eindampfen sauer reagirenden Harnes scheint sich ein Theil des Rhodanalkali zu zersetzen. Auch Lösungen von Rhodankalium enthalten, mit saurem

phosphorsaurem Natron abgedampft, weniger Rhodan wie vorher. Zur pantitativen Bestimmung des Rhodangehaltes wurde der mit Salpetersäure angesäuerte Harn mit Silberlösung vollständig ausgefällt, der ausgewaschene Niederschlag getrocknet und mit Soda und Salpeter geschmolzen. Dabei bildet sich aus dem Rhodan Schwefelsäure; bestimmt man diese, so ergiebt sich daraus die Menge des Rhodans. Durchschnittlich fand sich so in 1 Liter Menschenharn 0,11 Schwefelcyannatrium. Nach vergleichenden Bestimmungen, die Vf. ausgeführt hat, ist die Schwefelcyansäure indessen nicht der einzige schwefelhaltige organische Körper des Harnes, sondern repräsentirt nur etwa $^1/_3$ desselben. — Schliesslich erwähnt Vf. noch die bei der grossen Löslichkeit der Rhodansalze auffallende Thatsache, dass nach Einnehmen von Rhodanammonium der Harn noch am 7. oder 8. Tage Rhodan in grösserer Menge enthält. (Virch. Arch. **69**. 354; Med. C.-Bl. **15**. 777.)

J. L. W. Tudichum, Wiederholung des Versuches von Gscheidlen zur *Darstellung von Schwefelcyanblei aus Menschenharn.* Vf. konnte bei Befolgung der von G. (S. 90) angegebenen Methode den Niederschlag von Schwefelcyanblei aus Harn nicht erhalten. Sein Niederschlag ergab sich als eine Verbindung von Bleioxyd und Chlorblei. Beim Destilliren des Hornextractes mit Phosphorsäure war im Destillate keine Schwefelcyansäure nachzuweisen, wie G. beansprucht. (Pflüger's Arch. **15**. 52; Med. C.-Bl. **15**. 778.)

R. Gscheidlen, Widerlegung der von Thudichum erhobenen Einwände etc. Vf. weist in ausführlicher Weise nach, dass Th. bei seinem Versuche das Bleisalz der Schwefelcyansäure aus Harn darzustellen Fehler gemacht hat, welche das negative Resultat völlig werthlos erscheinen lassen. Er beleuchtet ferner kritisch das von Th. behauptete Vorkommen von Essigsäure im Harne, auf welche Th. die Eisenchloridreaction zurückführen möchte: alle anderen Autoren ausser Th. stimmen darin überein, dass Essigsäure im frischen Harne nicht enthalten ist. Wenn Th. sie trotzdem erhalten hat, so liegt das an der von ihm befolgten Methode der Destillation mit Schwefelsäure: es handelt sich dann nicht um präformirte Essigsäure, sondern dieselbe ist ein Zersetzungsproduct Vf. hält alle seine Angaben aufrecht. (Pflüger's Arch. **15**. 350; Med. C.-Bl. **15**. 778.)

A. Annuschat, Die *Bleiausscheidung durch die Galle bei Bleivergiftung.* Nach Einführung von 1 Grm. Bleizucker (neutrales Bleiacetat) in Form von Lösung in den Magen fand Vf. in der innerhalb der nächsten Stunden durch eine Gallenfistel entleerten Galle ansehnliche Mengen Blei bis zu 0,0112 Grm. innerhalb 12 Stunden. In einigen Versuchen wurde gleichzeitig auch die im Magen- und Darminhalte beim Tode noch befindliche Menge Blei bestimmt. Von 0,5462 Grm. eingeführten Bleies wurde nach 5 Stunden noch 0,4788 Grm. im Magen- und Darminhalt wiedergefunden, nach $14^1/_2$ Stunden noch 0,353. — In einer anderen Versuchsreihe erhielten die Kaninchen 3—20 Tage lang Bleizucker. In der Galle fanden sich Spuren von Blei (in einem Falle 0,002 Grm.), wenn die Gallengangfistel einen Tag nach der letzten Bleifütterung angelegt wurde, nichts, wenn zwischen der letzten Dosis Blei und der Anlegung der Fistel 3 Tage oder noch länger, bis 13 Tage verstrichen waren. In der Leber fand sich dagegen ausnahmslos Blei in beträchtlicher Menge bis zu 0,0464 Grm. und auch am 13. Tage noch 0,0087 Grm. (Arch. f. exp. Path. etc. **7**. 45; Med. C.-Bl. **15**. 784.)

Ueber die Parabrommetasulphophenylpropionsäure und die Metasulphophenylpropionsäure,

von

Theodor Göring.

(Schluss.)

Gewinnung der Säure A. (Parabromsulphophenylpropionsäure.) Die trockne mehlförmige Parabromphenylpropionsäure wird in die (in einem Becherglase befindliche) dreifache Menge Nordhäuser Schwefelsäure unter beständigem Rühren mit dem Thermometer eingetragen. Ich nahm zu einer Portion nie mehr als 15 Grm. Parabromphenylpropionsäure und trug so langsam ein, dass die Temperatur nicht über 60° stieg. Es entwickelte sich dabei unter Dunkelfärbung, neben einem aromatischen, der Geruch nach schwefliger Säure.

Nach zwölfstündigem Stehenlassen giesst man die dicke schwerflüssige Masse unter Rühren und Abkühlen in die doppelte Menge kalten Wassers und fügt noch so lange Wasser hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Dann trennt man die Lauge von dem Niederschlage durch Absaugen und bringt letzteren in eine Retorte, die mit

einem kurzen Kühler mit weitem Kühlrohre verbunden ist, welchem man eine starke Neigung geben muss, um das beständige Zukrystallisiren des Rohres zu vermeiden. Aus dieser Retorte wird nun mittels Wasserdämpfen der Körper B destillirt. (Die vorherige Trennung des Niederschlages von der Lauge habe ich deswegen vorgenommen, weil ich befürchtete, der Körper B könne bei längerer Berührung mit der Schwefelsäure in höherer Temperatur eine Veränderung erleiden.) Wenn nichts mehr übergeht, bringt man auch das Filtrat in die Retorte und regulirt den Wasserdampfzutritt dergestalt, dass die Flüssigkeit eingeengt wird. Es geht dann aus der Lauge noch eine ziemliche Quantität B über. Man destillirt so lange, bis nur noch Wasser übergeht, muss sich aber hüten, den Retorteninhalt zu sehr (unter das dritte Hydrat der Schwefelsäure) zu concentriren, da sonst die Masse plötzlich braun wird und schäumt.

Im Destillate hat man dann die gesammte Menge des gebildeten Körpers B; in der Retorte sämmtliche Säure A in schwefelsaurer Lösung. Diese muss bei vorsichtiger Destillation hellgelb bleiben und ist von dem darin enthaltenen Körper C trüb.

Den Retorteninhalt filtrirt man theils durch Glaswolle und dampft dann das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so weit es geht. Nach 12 Stunden hat man ein starkes Krystallisat, welches man durch Absaugen möglichst von der Mutterlauge trennt. Was sich aus dieser später noch ausscheidet, ebenso wie das, was gelöst bleibt, ist nur unwesentlich und verlohnt kaum die weitere Verarbeitung.

Die gut abgesaugte Säure wird in Wasser gelöst, zu der Lösung so lange kohlensaurer Baryt zugefügt, bis eine herausgenommene Probe schwache Bariumreaction zeigt; der Ueberschuss von Baryt sodann vorsichtig mit Schwefelsäure entfernt. Die filtrirte Lösung wird eingeengt und über Schwefelsäure weiter verdunstet. Nach einigen Tagen oder Wochen (je nach der Concentration und Temperatur) erhält man dann die reine Säure in schönen Krystallen. Wenn man zu weit concentrirt, so erstarrt die ganze Masse sofort beim Erkalten zu einem strahligen Krystallisate, welches eine weniger Krystallwasser enthaltende Modification zu sein scheint; denn bringt man dasselbe mit wenig Wasser in Berührung, so werden die klaren Krystalle matt und in dem Producte lassen sich unter der Loupe die rhombischen Tafeln erkennen. Durch Umkrystallisiren erhält man die Säure in wasserhellem Zustande.

Ich erhielt bei dem letzten Processe nach der eben beschriebenen Methode folgende Ausbeute: 30 Grm. Parabromphenylpropionsäure gaben 30,8 Grm. krystallisirte Sulphosäure; die theoretische Menge wäre (die Sulphosäure mit $2^1/_2 H_2O$ berechnet) 46,3. Die schwefelsaure Mutterlauge, welche auch noch etwas Sulphosäure enthält, ist dabei nicht berücksichtigt. Ausserdem erhielt ich 1,5 Grm. des Körpers B.

Die Parabromsulphophenylpropionsäure u. deren Salze. — Die Parabromsulphophenylpropionsäure krystallisirt in vollkommen luftbeständigen rhombischen Tafeln, zuweilen über 1 Cmtr. lang und bis 0,3 Cmtr. dick; manchmal zeigen diese Krystalle auch eine mehr prismatische Form, wiewohl sie sich unter anscheinend denselben Bedingungen gebildet haben. Die Krystallform ist nach K. Haushofer rhombisch; Axenverhältniss a:b:c = 1,3013 : 1 : 0,7831.

Die Säure verlor bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure ca. 10 p. c. ihres Gewichtes, welches etwa 2 Molekülen Krystallwasser entspricht. Bei dem Versuche, das Wasser bei höherer Temperatur weiter auszutreiben, färbte sich die Substanz braun, und es zeigte sich, dass Rückbildung von Bromphenylpropionsäure (vergl. Braunstein, a. a. O. 14) Statt gefunden hatte.

Verschiedene Elementaranalysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben zwar übereinstimmende Resultate, welche jedoch zu keinem bestimmten Urtheile über das noch vorhandene Krystallwasser berechtigten. Ich bestimmte darauf in der krystallisirten lufttrocknen Säure sowohl Kohlenstoff und Wasserstoff, als auch Schwefel und Brom, und erhielt folgendes Resultat.

Berechnet für $C_9H_9BrSO_5 + 2\frac{1}{2} H_2O$*		Gefunden 1.	2.	3.
C	30,51	30,18		
H	3,95	4,21		
S	9,04		8,86	
Br	22,60			22,00

Das *neutrale Bariumsalz* (dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit $BaCO_3$) setzt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade in Krusten ab, welche in trocknem Zustande eine blätterige weiche Masse darstellen.

Unter dem Mikroskope zeigt es verfilzte Nadeln. Das Salz löst sich schwer, bei sehr langem Kochen in viel Wasser, und krystallisirt aus dieser Lösung selbst nach monatelangem Stehen nicht aus. Eine Probe, die eine Nacht über Schwefelsäure gestanden hatte, enthielt 29,72 p. c. Ba (das Salz mit 1 Mol. H_2O verlangt 29,65 p. c. Ba). Später untersuchte ich noch eine lufttrockne Probe, um zu sehen, ob sich dieses Salz zur Elementaranalyse eigne, und fand nur 28,68 p. c. Ba, was 2 Mol. H_2O (Ba = 28,54) entspricht.

Das *saure Bariumsalz* (dargestellt aus der Lösung des vorigen, vermischt mit der äquivalenten Menge freier Säure) krystallisirt aus conc. Lösung in schönen scharfen Krystallen des klinorhombischen Systemes, welche an der Luft rasch milchweiss werden, indem sie Krystallwasser abgeben. 0,3570 Grm. des krystallisirten Salzes ergaben 0,0934 $BaSO_4$

berechnet für $2\,(C_9H_8BrSO_5)Ba + 8\,H_2O$	gefunden
Ba = 15,27 p. c.	15,38.

(mit 7 Mol. H_2O würde das Salz enthalten: 15,58 p. c. Ba.) Die Krystallform ist nach Haushofer klinorhombisch; Axenverhältniss a:b:c = 0,4941 : 1 : 0,5065.

Das *neutrale Calciumsalz* (dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit $CaCO_3$) setzt sich wie das Bariumsalz beim Eindampfen in Krusten ab, ist aber leichter löslich als letzteres. An der Luft getrocknet bildet es ein hartes Pulver, worin man unter dem Mikroskope feine Nadeln unterscheiden kann. Das Salz enthält (nachdem es eine Nacht über Schwefelsäure gestanden) 3 Mol. Krystallwasser, wovon es bei 100° nichts, bei 150° $1\frac{1}{2}$ Mol. verliert. Von dem lufttrocknen Salze wurde der Kalk als Oxalat gefällt; 0,1870 Grm. Substanz gaben 0,0474 $CaCO_3$.

berechnet für $C_9H_7CaBrSO_5 + 3\,H_2O$	gefunden
Ca = 10,02 p. c.	10,14 p. c.

Das *saure Calciumsalz* (analog dem sauren Bariumsalze dargestellt). Krystallisirt schön aus conc. Lösung. Die Krystalle sind an der Luft unveränderlich und in Alkohol löslich. Sie enthalten 8 Mol. Krystallwasser, wovon 7 Mol. bei 100° fortgehen.

0,5340 Grm. des Salzes verloren 0,0800 Grm. (bei 100°).

Berechnet für 7 Mol. H_2O	gefunden
15,75	14,98.

Von dem krystallisirten Salze wurde gleichfalls der Kalk als Oxalat gefällt: 0,2380 Grm. Substanz ergaben 0,0298 $CaCO_3$.

---

*Die Zusammensetzung der Säure $C_9H_9BrSO_5$ berechnet sich:

mit $2\,H_2O$	mit $3\,H_2O$
C = 31,30	29,75
H = 3,77	4,13
S = 9,27	8,81
Br = 23,19	22,04.

Berechnet für $2(C_9H_8BrSO_5)Ca + 8H_2O$;	gefunden
$Ca = 5{,}00$ p. c.	5,01.

Krystallform klinorhombisch; Axenverhältniss a:b:c = 0,7962:1:0,9774.

Das *neutrale Natriumsalz* ist das einzige von den Salzen dieser Säure, welches hygroskopisch ist. Es krystallisirt in schimmelpilzartig gruppirten Nadeln, welche in kurzer Zeit an der Luft zerfliessen.

Das *saure Natriumsalz* krystallisirt in warzenförmigen Aggregaten, unter dem Mikroskope unregelmässige abgestumpfte Nadeln oder Säulen, welche sich an der Luft nicht zu verändern scheinen; es löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser; auch leicht in heissem Alkohol, aus welchem es nur langsam wieder krystallisirt. Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser, wovon es bei 100° 2 Mol. verliert. 0,4310 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0420 Grm.

Berechnet für 2 Mol. H_2O	gefunden
9,35 p. c.	9,74 p. c.

Das Natrium wurde durch Glühen als Sulphat bestimmt: 0,2460 Grm. ergaben 0,0450 Na_2SO_4.

Berechnet für $C_9H_8NaBrSO_5 + 3H_2O$;	gefunden
$Na = 5{,}97$ p. c.	5,92 p. c.

Das *neutrale Kaliumsalz* krystallisirt nur schwer. Auf dem Wasserbade zu einem Syrup concentrirt und über Schwefelsäure gestellt, bilden sich runde weisse Tupfen, bestehend aus concentrisch gruppirten strahlenförmigen Krystallen, welche unter dem Mikroskope als verwirrte Nadeln erscheinen. Das Salz bildet eine seifige Masse, die von einem Tropfen Wasser sofort gelöst wird. Es löst sich auch leicht in heissem Weingeiste, und scheidet sich daraus beim Erkalten flockig ab.

Das *saure Kaliumsalz* krystallisirt gut in seideglänzenden Nadeln, die sich unter dem Mikroskope als rhombische Prismen präsentiren; es ist in Wasser leicht löslich, aber in Weingeist so schwer, dass in der conc. Lösung durch starken Alkohol eine Trübung entsteht. Eine Lösung der freien Säure mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, wird auf dem Wasserbade bald wieder sauer. Beim Erkalten erhält man dann das saure Ammoniumsalz in schönen Nadeln krystallisirt.

Das *neutrale Kupfersalz* (dargestellt aus dem Bariumsalze mittels $CuSO_4$) krystallisirt nicht freiwillig; es setzt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade in Krusten ab. Unter dem Mikroskope zeigt es platte Nadeln, anscheinend rhombisch.

Das *neutrale Silbersalz* verhält sich hinsichtlich der Krystallisation ebenso; unter dem Mikroskope zeigt es unregelmässige Nadeln. Ich machte von dem über Schwefelsäure getrockneten Salze eine Elementaranalyse:

0,7660 Grm. Substanz gaben 0,5729 CO_2 und 0,1110 H_2O.

Berechnet für $C_9H_7Ag_2BrSO_5$;	gefunden
C 20,65 p. c.	20,40 p. c.
H 1,34 „	1,61 „

Das *neutrale Zinksalz* ist weder auf dem Wasserbade, noch über Schwefels. zum Krystallisiren zu bringen, sondern erstarrt zu einer gummiartigen Masse, aus welcher nach mehreren Tagen an der Luft Tupfen von concentrischen Krystallaggregaten entstehen (wie bei dem neutralen Kalisalze und bei dem parasulphophenylpropionsauren Zink). Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Das *Bleisalz* wurde dargestellt durch Sättigen einer sehr dünnen Lösung der Säure mit kohlensaurem Blei. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade scheiden sich Krusten ab, welche sich in dem ursprünglichen Quantum Wasser auch bei langem Kochen nicht wieder lösen. Filtrirt man dann die Lösung von dem sandigen Nieder-

schlage ab, so scheiden sich aus dem Filtrate beim Erkalten glänzende Krystalle aus von ca. 1 Mmtr. Durchmesser (welche aber wegen stark gekrümmter Flächen nicht messbar waren). Dieselben Krystalle entstehen, wenn man den sandigen Niederschlag in freier Säure auflöst und die Lösung etwas concentrirt.

Constitution der Parabromsulphophenylpropionsäure. — Die Analyse der Säure hatte gezeigt, dass sich mittels Natriumamalgam das Brom bequem vollständig herausnehmen lasse. Ich liess nun zunächst auf 3 Grm. Parabromsulphophenylpropionsäure so lange Natriumamalgam einwirken, bis ein constanter Strom von Wasserstoff entwich. Dann wurde vom Quecksilber abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. (Noch ehe die Substanz ganz trocken war, entwickelte sie einen starken Geruch nach Phenylpropionsäure.)

Die trockne Masse wurde fein zerrieben und so lange mit Alkohol (von 92 p. c.) ausgekocht, bis keine organische Substanz mehr im Filtrate war. Es gelang mir auf diese Weise, das Glaubersalz abzuscheiden; der Rückstand nach Abdestilliren des Alkohols enthielt keine Schwefelsäure mehr, wohl aber Bromnatrium. Ich stellte nachdem der Alkohol vollständig abgedunstet, die Substanz über Wasser, hoffend dadurch das organische Salz zu lösen, und das Bromnatrium oder doch den grössten Theil desselben abzuscheiden. Die Masse zerfloss jedoch fast gänzlich, und das Zurückbleibende sah mehr organisch, als anorganisch aus; dasselbe löste sich in wenigen Tropfen Wasser auf.

Ich will hier beiläufig bemerken, dass ich in der Lösung dieser Substanz — sowohl in unreinem als auch später in gereinigtem Zustande — beim Behandeln mit warmem Wasser stets eine ziemlich voluminöse flockige Trübung erhielt. Der sich abscheidende gelblich gefärbte Körper ist organischer Natur; man behält aber beim Filtriren trotz seines Volumens so wenig zurück, dass nichts damit anzufangen ist.

Ich hatte nun die Absicht, das Brom mit schwefelsaurem Silber zu entfernen. Allein eine Probe der Lösung, die ich mit Silbernitrat ohne Zusatz von Salpetersäure versetzte, gab einen kräftigen Niederschlag, der sich sowohl in Salpetersäure (bis auf ein Minimum von Bromsilber) wieder löste, als auch aus dieser Lösung sich beim Erkalten wieder ausschied. Ich musste daraus entnehmen, dass die betreffende Sulphosäure mit Silber ein schwer lösliches Salz bilde, mithin war die Entfernung des Broms durch schwefelsaures Silber unzulässig.

Da der Gehalt an Bromnatrium nur ein geringer, so hoffte ich denselben bei Darstellung eines Salzes leicht mit der Mutterlauge entfernen zu können und schritt zunächst zur Darstellung des Bariumsalzes; ich versetzte die Lösung mit Chlorbarium, unter Vermeidung eines Ueberschusses von letzterem, und engte die Flüssigkeit bis zur beginnenden Ausscheidung ein. Die Masse wurde plötzlich dick und erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Ich brachte den Brei auf ein Saugfilter und trennte die Ausscheidung von der Mutterlauge, suchte dann den Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren von dem anhaftenden Brom und Chlor zu trennen; da jedoch die Lösung nicht durch Verdunsten über Schwefelsäure zum Krystallisiren zu bringen war, sondern nur durch starkes Einengen, so war diese Trennung nicht möglich. Ebenso wenig Erfolg hatten die Versuche der Reinigung durch Decken mit kaltem Wasser: ich behielt auf dem Filter fast nichts zurück und der Rückstand zeigte doch noch starke Bromreaction. Schliesslich gelang mir die Reinigung des Salzes ziemlich leicht mit verdünntem Weingeiste, worin das Salz viel schwerer löslich ist als die Halogenverbindungen; nach zweimaligem Behandeln hatte ich den Rückstand halogenfrei.

Ich stellte nun aus dem neutralen Bariumsalze das saure dar, indem ich die Lösung in zwei Hälften theilte und aus der einen den Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure entfernte.

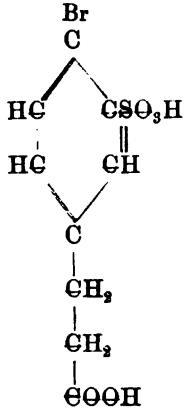
Aus der conc. Lösung des sauren Salzes erhielt ich schöne scharfe Krystalle des triklinischen Systemes. Da mir bei den verschiedenen Processen sehr viel verloren gegangen war, so konnte ich eine chemische Untersuchung des Salzes nicht vornehmen; die Krystallform desselben ist triklinisch.

Ich hatte die Reinigung der entbromten Sulphosäure, resp. die Darstellung ihres sauren Bariumsalzes nur behufs Vergleichung mit BRAUNSTEIN's Metasulphophenylpropionsäure unternommen. Die Ermittelung der Stellung der Sulphogruppe bewerkstelligte ich durch das bekannte Verfahren der Kalischmelze. Ich behandelte 8 Grm. reiner Bromsulphosäure einfach mit Natriumamalgam, dampfte die vom Quecksilber abfiltrirte alkalische Lösung ein (wobei sich wiederum der Geruch nach Phenylpropionsäure entwickelte), und schmolz den Rückstand im Silbertiegel mit der 5 bis 6 fachen Menge Kalihydrat, unter Beobachtung der von BRAUNSTEIN angegebenen (a. a. O. 33) Maassregeln. Das Schmelzproduct enthielt viel Phenol, welches ich (nach Uebersättigen der vorher mittels Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit kohlensaurem Natron) durch Ausschütteln mit Aether entfernte. Dann wurde die Lösung wieder mit Schwefelsäure stark sauer gemacht u. die organischen Säuren mit Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers blieb ein braungelber dickflüssiger Rückstand, welcher bald zu krystallisiren anfing. Die Substanz, mit Thierkohle entfärbt und aus Wasser umkrystallisirt, gab mit Eisenchlorid keine Salicylsäurereaction u. schmolz bei 198°. Sie bestand somit aus Metaoxybenzoësäure.

Wenn ich es nach diesen Reactionen als erwiesen erachte, dass meine entbromte Säure mit der Braunstein'schen Metasulphophenylpropionsäure identisch ist, so glaube ich doch hier einige Worte zur Rechtfertigung meines Schlusses nicht unterlassen zu dürfen.

Man hat neuerdings die Erfahrung gemacht, dass die Producte, welche durch Kalischmelze entstehen, sehr häufig in ihrer Constitution von den Ausgangsverbindungen wesentlich verschieden sind, und man benutzt daher diese Umsetzungen im Allgemeinen nicht mehr zu Schlüssen für die Ortsbestimmung. (Vergl. LADENBURG, Theorie der aromatischen Verbindungen 45.)

Ich habe jedoch Ursache, anzunehmen, dass im vorliegenden Falle eine Unsicherheit in dieser Hinsicht keineswegs Platz greift. Die Parasulphosäure ist, wie aus der Einleitung hervorgeht, ausgeschlossen, da die Parastelle durch Brom besetzt war. Es kann sich daher hier nur noch um die Ortho- und die Metasulphosäure handeln. Nun ist aber die Orthohydroxyphenylpropions. (deren Auftreten als Zwischenproduct bei der Bildung der entsprechenden Oxybenzoës. man doch wohl annehmen muss) identisch mit der Melilotsäure, und diese geht, wie ZWENGER nachgewiesen hat (LIEBIG's Ann. Suppl. 5. 104), beim Schmelzen mit Kalihydrat in die ihr entsprechende Hydroxybenzoësäure, die Salicylsäure über. Ich glaube mich aus diesen Gründen zu der Ansicht berechtigt, dass meine Sulphophenylpropionsäure die Metasäure ist, und dass somit der oben beschriebenen Parabromsulphophenylpropionsäure die durch nebenstehende Formel ausgedrückte Constitution zukommt.



Untersuchung des Körpers B. Die Untersuchung dieses Körpers konnte, theils wegen der geringen Quantität, die mir zu Gebote stand, theils aus Mangel an Zeit nicht zum Abschlusse gebracht werden. Ich will indessen nicht unterlassen, die dahin zielenden Versuche am Schlusse meiner Abhandlung noch kurz anzuführen.

Ich habe bereits erwähnt, dass der Körper B sich in Aether leicht löst u. keine saure Reaction zeigt; ich füge noch hinzu, dass derselbe mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel hervorbringt und sich bei mässiger Temperatur (durch Filtrirpapier zwischen Uhrgläsern) sublimiren lässt; ich erhielt ihn so in blendend weissen Krystallen, haardünnen rhombischen Blättern bis zu 2 Mmtr. Länge, welche genau bei 112° schmolzen. Aus Schwefelkohlenstoff durch langsames Verdunsten desselben krystallisirt, bildet er 1—2 Cmtr. lange Spiesse von unregelmässiger Form. Diese Krystalle, die ich in grosser Reinheit erhielt, wurden zu den unten anzuführenden Analysen benutzt.

Aus Alkohol (bei langsamem Verdunsten) krystallisirt er in bis 2 Cmtr. langen, 2–3 Mmtr. breiten Schwertern; dieselben waren jedoch an den Rändern sägeförmig ausgezackt und liessen eine krystallographische Bestimmung nicht zu; ausserdem waren sie hohl und enthielten Mutterlauge.

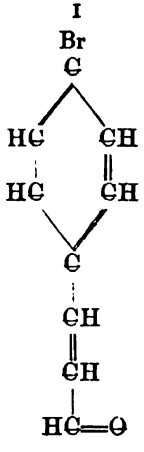
Endlich gelang es mir, durch langsames Krystallisiren aus Aceton glatte Schwerter von derselben Grösse zu gewinnen, welche ein entschieden rhombisches Gepräge zeigten und in kleineren Individuen wie die Parabrommetasulphophenylpropionsäure aussahen. Der Körper B (aus Aceton krystallisirt) bildet rhombische Krystalle; Axenverhältniss a:b:c = 0,2924:1:0,3672. Die Krystalle sind luftbeständig und besitzen ausgezeichnet hohen Glasglanz.

Infolge der Entstehung des Silberspiegels und des bittermandelölartigen Geruches glaubte ich es zunächst mit einem Brombenzaldehyd zu thun zu haben. Ich versuchte mit der bei der Destillation mit Wasserdämpfen resultirenden Mutterlauge eine Oxydation mittels Kaliumpermanganat; der Versuch gab kein Resultat.

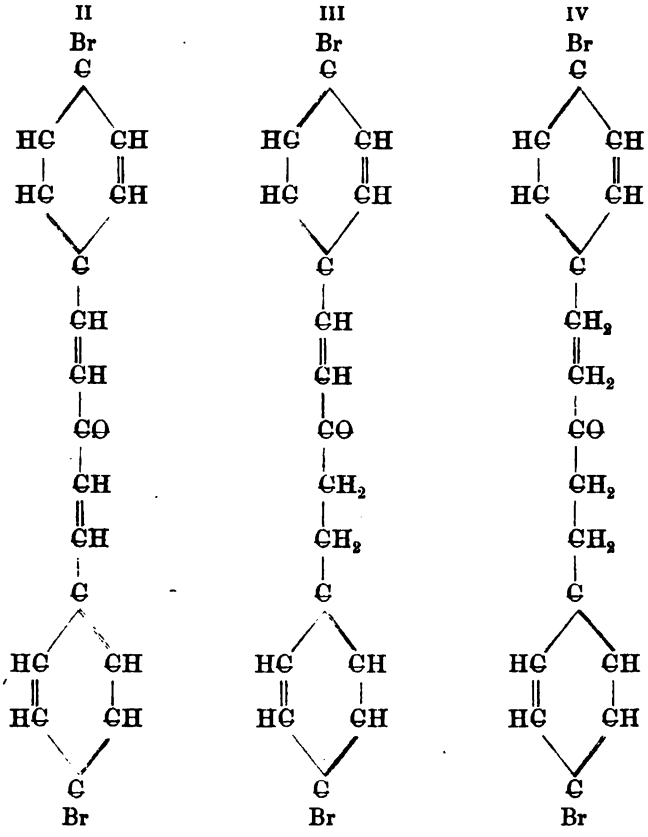
Ich machte von den aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystallen 2 Verbrennungen und 2 Brombestimmungen und fand:

	I.	2.	3.	4.
C	51,55	51,25		
H	3,87	3,62		
Br.			38,79	38,76.

Diese Zahlen scheinen mir am meisten der Zusammensetzung eines Bromzimmtaldehydes (I) zu entsprechen:



Doch könnte man auch ein Keton aus 2 Mol. Zimmtsäure annehmen — oder aus 1 Mol. Zimmt-, 1 Mol. Phenylpropionsäure, oder schliesslich aus 2 Mol. Phenylpropionsäure, wie nebenstehende Formeln (II, III u. IV) zeigen.



Ich versuchte auch eine Brombestimmung mit Natrium-Amalgam, wobei ich die Hydrogenisirung wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers B in Wasser in weingeistiger Lösung vornehmen musste. Die ganze Flüssigkeit wurde dabei schwarzbraun, und es war nach monatelanger Einwirkung, wie das Gewicht des Bromsilbers zeigte, kaum die Hälfte der Substanz zersetzt.

Ich destillirte zuerst den Alkohol ab; das Destillat roch eigenthümlich, etwa nach Zimmtäther; doch war darin weder mit Wasser, noch mit Chlorcalcium eine Trübung zu erzielen. Der wässerige Rückstand wurde mit Salpetersäure neutralisirt, und ein kleiner Ueberschuss von Säure brachte eine Fällung hervor; es musste somit eine Säure entstanden sein, die sich jedoch wieder in einigen Tropfen kohlensaurer Natronlösung auflöste, worauf ich von dem Quecksilber und etwas zersetzter organischer Substanz abfiltrirte. Aus dem braunen Filtrate fiel beim Ansäuern mit Salpetersäure ein voluminöser fleischfarbiger Niederschlag, der fast allen Farbstoff der Lösung mitnahm, und etwa das Aussehen zeigte, wie die Anismandelsäure; es war zu wenig, um ihn zu untersuchen.

Das Studium dieses Körpers B wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

München, Juli 1877.

(Inaugural-Dissertation; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Die Bestimmung der Farbe des Wassers; von J. Falconer King. Vf. macht darauf aufmerksam, dass bei Beurtheilung des Wassers, namentlich im Hinblicke auf seine Verwendung als Trinkwasser, zu wenig Rücksicht auf die etwa vorhandene Färbung genommen werde. Bei den Mittheilungen über die Resultate der Untersuchung eines Wassers werde entweder die Färbung ganz unberücksichtigt gelassen oder doch in so unbestimmter Weise bezeichnet, dass eine Vergleichung mit anderen Wasserproben in dieser Hinsicht unmöglich sei. Er empfiehlt daher bei Wasseruntersuchungen stets auch eine Bestimmung der Färbung vorzunehmen und schlägt dazu folgende Methode vor. In ein Proberöhrchen wird eine gemessene Menge des auf seine Färbung zu prüfenden Wassers und in ein zweites Proberöhrchen von gleichem Durchmesser eine gleich grosse Quantität destillirten Wassers gebracht. Beide Proberöhrchen werden über einer Unterlage von weissem Papier neben einander befestigt und dann lässt man zu dem destillirten Wasser von einer Normal-Caramellösung so lange tropfenweise aus einer Bürette zufliessen, bis die Färbung mit der des zu untersuchenden Wassers übereinstimmt, wenn man von oben in die Proberöhrchen hineinsieht. Der Vf. drückt die Färbung der verschiedenen Wasser in Graden aus. Ein Grad entspricht 10 Grains seiner Normal-Caramellösung. Die Herstellung der letzteren beschreibt der Vf. in einer für deutsche Chemiker nahezu unbrauchbaren Weise folgendermaassen: Zu 8 Unzen reinen, völlig ammonfreien destillirten Wassers, welche sich in einem Proberöhrchen befinden, so dass sie eine 12 Zoll lange Schicht bilden, setzt man 10 Grains einer Lösung von Chlorammonium, welche 3,17 Grains des Salzes in 10000 Grains Wasser enthält (entsprechend 0,0001 Grain Ammoniak in 1 Grain der Lösung), und dann 25 Grains des Nessler'schen Reagens von der gebräuchlichen Stärke, mischt und lässt bei einer Temperatur von 60° F. einige Minuten stehen. Die so erhaltene Färbung wird mit 30 Grad bezeichnet und die Normal-Caramellösung durch Auflösen von soviel Caramel in destillirtem Wasser bereitet, dass 10 Grains der Lösung 1 Färbungsgrad entsprechen. (Chem. N. **31**. 133; Ztschr. anal. Chem. **16** 500.)

Technische Notizen.

Darstellung von Glaubersalz, Salzsäure, Chlor etc.; von H. Hutchinson. (Engl. Pat.) Hauptzweck des hier angegebenen Verfahrens ist die Gewinnung alkalischer Sulphate aus den entsprechenden Chloriden, und es beruht auf demselben Principe als das Hargreaves'sche, nämlich Behandlung der Chloride mit einem erhitzten Gemenge von Schwefligsäuregas, Luft und Wasserdampf. Der wesentliche Unterschied liegt im mechanischen Theile: die Chloride werden als Staubregen in den mit den hocherhitzten Gasen erfüllten Raum fallen gelassen. Einer anderen Beschreibung zufolge werden die Chloride der Alkalien mit den Sulphiden und Oxyden schwerer Metalle vermengt und so der Wirkung von Luft und Wasserdampf, beide hocherhitzt, ausgesetzt. Das Auslaugen des Productes, die Trennung der Sulphate, Chloride etc. geschieht auf bekannten Wegen. (Ber. Chem. Ges. **10** 1756.)

Gewinnung von Anilinfarbstoffen, von J. Wolff. (Engl. Pat.) 3 Thle. Anilin, 1 Thl. Nitrobenzol und 2 Thle. Salzsäure werden auf 190—240° erhitzt und das Product wird, wenn eine Probe desselben mit Wasser sich gelbbraun färbt, mittels heissem Wasser unter Druck extrahirt. Der Auszug wird entweder sogleich zum Färben verwendet, oder durch Behandlung mit einem alkalischen Carbonate in feste Form überführt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1756.)

Reinigung von Leuchtgas, von W. Marriot. (Engl. Pat.) Es handelt sich hier vornehmlich um die Entfernung von Schwefelwasserstoff, und es wird dies erreicht durch Behandlung des Leuchtgases mit schwefligs. Ammoniak in Lösung. Das Reinigungsmittel wird durch Einleiten von Schwefligsäuregas in sogen. Gaswasser bereitet. (Ber. Chem. Ges **10**. 1756.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 52. Chemisches 26. December 1877.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. VIII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

A. Buttlerow, Ueber *Isodibutylen*. Darstellung und Eigenschaften; Verhalten zu Hydrosäuren, namentlich Jodwasserstoff. Umwandlung des Isobutylenjodürs durch feuchtes Silberoxyd in einen neuen Octylalkohol *(Isodibutol)*. Oxydationsproducte des Isodibutylens, darunter insbesondere eine Octylsäure, und das Keton $C_7H_{14}O$. (Ann. Chem. **189**. 44; C.-Bl. 1877. 2.)

Ch. J. Cross, Ueber den *normalen primären Heptylalkohol* und einige seiner Derivate. (Ann. Chem. **189**. 1; C.-Bl. 1877. 500.)

L. Prunier, Ueber einige *physikalische Eigenschaften des Quercits*. (C. r. **85**. 808.)

Fr. Hofmeister, Beiträge zur Kenntniss der *Amidosäuren*: I. Ueber einige *Reactionen der Amidosäuren*: Glycin, Sarkosin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Taurin, Tyrosin, Asparagin, Acetamid, Harnstoff, Kreatin und Kreatinin. *Glycin*, *Sarkosin* u. *Leucin*, der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$ angehörig, zeigen in folgenden Reactionen völlige Uebereinstimmung: 1. Ihre Lösung färbt sich mit wenig Ferrichloridlösung blutroth; 2. ebenso mit wenigen Tropfen Kupfersulphat oder Kupferchlorid intensiv blau*; 3. sie besitzen ein ausgesprochenes Lösungsvermögen für Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit; 4. sie reduciren Mercuronitratlösungen, langsam in der Kälte, rascher in der Wärme; 5. sie werden durch Mercurisalze aus neutraler Lösung nicht gefällt, wohl aber 6. durch Mercurinitrat u. Mercurisulphat bei gleichzeitigem Zusatze von Natriumcarbonat. Die *Asparaginsäure* und *Glutaminsäure*, die der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_4$ angehören, schliessen sich in Bezug auf die vier erstgenannten Reactionen den vorigen an, allein sie geben mit Mercuronitrat, sowie auch mit Mercurinitrat u. Mercurisulphat in der Kälte unlösliche Niederschläge. Das *Taurin* zeigt den übrigen Amidosäuren gegenüber ein abweichendes Verhalten, was mit seinem geringen Salzbildungsvermögen zusammenzuhängen scheint. Es zeigt keine der 4 zuerst angeführten Reactionen, dagegen stimmt es in seinem Verhalten gegen Mercurisalze mit den Amidosäuren der Glycinreihe überein. Das *Asparagin*, das zugleich Amid und Amidosäure ist, zeigt die Reactionen der Glycinreihe bis auf sein Verhalten gegen Quecksilberchlorid und Natriumcarbonat, in welchem es sich dem Harnstoffe, Kreatin und Kreatinin anschliesst. Die nicht den Amidosäuren beizuzählenden untersuchten Körper (Acetamid, Harnstoff, Kreatin und Kreatinin) zeigen ein verschiedenes Verhalten. Hervorzuheben wäre, dass Harnstoff, Acetamid (und Taurin) die 4 zuerst angeführten Reactionen nicht aufweisen, dass ferner Kreatin und Kreatinin, wenn sie auch zum Theil in diesen Reactionen mit den Amidosäuren übereinstimmen, sich von letzteren doch durch ihr Verhalten gegen Mercurisalze (namentlich Quecksilberchlorid) unterscheiden lassen.

---

* Diese Reactionen sind auch in stark verdünnten Lösungen wahrnehmbar, wenn man sie mit der durch gleichviel Eisenchlorid oder Kupfersulphat in destillirtem Wasser (ceteris paribus) zu erzielenden Färbung vergleicht.

2. Die *Kupfersalze des Leucins, der Asparaginsäure, der Glutaminsäure und des Tyrosins.* — 3. Ueber das *Lösungsvermögen der Amidosäuren für Kupferoxyd* in alkalischer Flüssigkeit. Das Vermögen einer Anzahl organischer Substanzen durch ihre Gegenwart die Fällung des Kupferoxydes durch Alkalien zu verhindern, ist schon mehrfach Gegenstand quantitativer Untersuchungen gewesen. Aus denselben hat sich ergeben, dass in der Regel zwischen der Menge des Lösungsmittels und des von ihm in der alkalischen Flüssigkeit gelöst erhaltenen Kupferoxydes ein gesetzmässiger Zusammenhang besteht, der sich ohne Zwang durch stöchiometrische Verhältnisszahlen ausdrücken lässt. So löst 1 Mol. Weins. bei Gegenwart von Natronhydrat je 1 Atom Kupfer (C.-Bl. 1854. 936); 1 Mol. Aepfelsäure, Citronensäure (Balthasar Coray, Ueber die quantitativen Verhältnisse der Verhinderung der Fällung des Kupferoxydes durch die Gegenwart einiger organischer Körper, Dissertat., Zürich 1868, 23 Seiten [bei Wislicenus gearbeitet] u. Salicylsäure (Weith, Ber. d. deutschen Chem. Ges. 9. 342; C.-Bl. 1876. 372) je ein halbes Atom Kupfer; ferner 1 Mol. Traubenzucker (E. Salkowski, Pflüg. Arch. 6. 221; C.-Bl. 1873. 391) und Milchzucker je 5 At. Kupfer. Die in diesen Zahlen ausgedrückte Gesetzmässigkeit weist darauf hin, dass der Lösungsvorgang nicht physikalischer, sondern chemischer Natur sei und auf der Bildung leicht löslicher, durch Alkalien nicht zersetzbarer Kupferverbindungen beruhe. Nach Coray und Wislicenus, die bei ihren Untersuchungen vorzugsweise die Oxysäuren und polyvalenten Alkohole aus der Reihe der Fettkörper im Auge hatten, würde sich der Lösungsvorgang z. B. für die Weinsäure folgendermaassen gestalten:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ CH.OH \\ CH.OH \\ CO.OH \end{matrix} + 4NaOH + CuSO_4 = \begin{matrix} CO.ONa \\ CH.O \\ CH.O \\ CO.ONa \end{matrix}\Big\} Cu + 4H_2O + Na_2SO_4,$$

d. h. es entstünde beim Zusammenbringen einer Oxysäure mit Alkali zunächst das entsprechende neutrale Salz; wird nun zu der alkalischen Lösung Kupfersalz gesetzt, so tritt das Kupfer, das sonst als unlösliches Kupferhydrat zur Ausscheidung kommt, an die Stelle des Wasserstoffes in die noch vorhandenen Hydroxylgruppen ein, die, indem sie den Alkoholcharakter der Oxysäuren bedingen, für gewöhnlich den Eintritt von Metallen nicht gestatten. Nach Weith (a. a. O.) hängt das in Rede stehende Lösungsvermögen von der Constitution des lösenden Körpers unmittelbar ab, indem nur jenen Oxysäuren und mehrwerthigen Alkoholen der von Weith vorzugsweise berücksichtigten aromatischen Reihe eine lösende Wirkung zukommt, welche der Orthoreihe angehören, nicht aber ihren Isomeren. Aehnliches war schon früher von Dossios (1868. 412) nach dem unter sich abweichenden Verhalten der Gährungs- und der Fleischmilchsäure vermuthet worden.

Die Amidosäuren besitzen wie noch viele andere stickstoffhaltige Substanzen gleichfalls ein ausgesprochenes Lösungsvermögen für Kupferoxyd in alkalischer Lösung.* Es fragte sich, ob auch bei ihnen ein constanter Zusammenhang zwischen der Menge des lösenden Körpers und jener des gelösten Kupferoxydes besteht, und wenn dies der Fall, wie die gefundene Gesetzmässigkeit zu erklären sei; denn es war klar, dass die von Coray u. Wislicenus ausgesprochene Ansicht auf die Amidosäuren keine Anwendung zulässt. Die Versuche, welche Vf. zur Beantwortung der hier gestellten Fragen ausgeführt hat, haben zu folgenden Resultaten geführt: 1. Die Menge des gelöst bleibenden Kupfers ist von der Quantität der vorhandenen Amidosäure in ganz constanter Weise abhängig; 2. das zur völligen Lösung erforderliche Mengenverhältniss beider Substanzen lässt sich durch die Moleculargewichte oder deren einfachste Multiplen ausdrücken, der Lösungsvorgang ist somit Ausdruck eines chemischen, nicht blos rein physikalischen Processes.

Von den untersuchten Substanzen lösen Glycin, Sarkosin, Leucin, Glutaminsäure und Tyrosin auf je ein Molekül $^1/_2$ Mol. Kupferoxyd; Asparaginsäure und Asparagin aber auf je 1 Mol. ein ganzes Molekül Kupferoxyd. Dieses gesetzmässige Verhalten stellt die Vermuthung ausser Zweifel, dass dem besprochenen Lösungsvermögen der Amidosäuren die Fähigkeit zu Grunde liegt, Verbindungen mit Kupfer einzugehen, die durch Alkalien nicht zersetzt werden; allein über die Art dieser Verbindungen kann man nur mehr oder weniger gegründete Muthmaassungen hegen. Es sind da zwei Fälle möglich. Das Kupferatom tritt entweder mit der Carboxylgruppe, oder aber mit dem Ammoniumreste in nähere Verbindung. Träte, entsprehend der ersten Annahme, das Kupferatom unmittelbar in die Carboxylgruppe ein (eine andere Art von Anlagerung ist da wohl kaum denkbar), so erhielte man das gewöhnliche Kupfersalz, dem man nur die besondere, jeder Analogie entbehrende Eigenthümlichkeit vindiciren müsste, durch Alkalien keine Zersetzung zu erfahren. Allein diese Annahme lässt es völlig unerklärt, warum nicht allen die Carboxylgruppe enthaltenden Säuren die gleiche Eigenschaft zukomme.

---

*Eine Ausnahme macht das Taurin, dem diese Eigenschaft völlig abgeht.

Wahrscheinlicher scheint die zweite Annahme, dass nämlich die entstehende Verbindung ein Salz sei, welches das Natronsalz der Amidosäure als Basis, das Kupfer in der Form des Kupferhydrates als Säure enthält. Die Erwägungen, die den Verf. bestimmen, diese Ansicht für die wahrscheinlichere zu halten, sind nachstehende:

Vor Allem muss man es für kaum zweifelhaft erachten, dass das Lösungsvermögen der Amidosäuren durch die ihnen eigenthümliche Atomgruppe $\Theta H.NH_2$ vermittelt wird. Dies ergiebt ein Vergleich der Amidosäuren mit den ihnen zu Grunde liegenden stickstofffreien Säuren einerseits, den ihnen entsprechenden Säureamiden andererseits. Die Essigsäure z. B. ist nicht im Stande, auch nur eine Spur Kupferhydrat bei Natronzusatz in Lösung zu erhalten, ebenso wenig die Bernsteinsäure, wohl aber thun es die ihnen entsprechenden Amidosäuren in hohem Grade. Dass in diesen ein Wasserstoff durch den Ammoniakrest NH_2 ersetzt ist, muss bei der sonstigen Gleichheit der Constitution als ein Moment von wesentlichem Einflusse ins Auge fallen; das Vorhandensein der NH_2-Gruppe würde somit in derselben Weise die Eigenschaften dieser Säuren beeinflussen, wie nach der Meinung von Coray und Wislicenus jenes der Hydroxylgruppe in den Oxysäuren. Dass aber für die lösende Wirkung der NH_2-Gruppe die Bindung in der Form einer $\Theta H.NH_2$-Gruppe wesentlich sei, zeigt der Umstand, dass den Säureamiden, die die NH_2-Gruppe in anderer Weise gebunden enthalten, das Lösungsvermögen abgeht. Wenn aber nun die Gruppe $\Theta H.NH_2$ thatsächlich die lösende Wirkung vermittelt, liegt es da nicht am nächsten, anzunehmen, dass das Kupferatom in der bei der Lösung entstehenden Verbindung gerade mit dieser Gruppe in nähere Berührung tritt? Wie aber eine solche Anlagerung erfolgen könnte, darüber geben analoge Verbindungen des Kupferoxydes Aufschluss. Dasselbe bildet mit Alkalien, besonders leicht mit Ammoniak, schwieriger mit Natrium oder Kalium salzartige Verbindungen, in denen das Kupferoxyd in ähnlicher Weise als Säure fungirt, wie die Thonerde in den Albuminaten (Gmelin-Kraut, 2. Aufl. 3. 652 u. f., 671 u. f., 677).

Der Umstand, dass die Amidosäuren substituirte Ammoniake sind und wirklich als Basen fungiren können, macht es nicht unwahrscheinlich, dass auch ihnen das gleiche salzbildende Vermögen zukomme, namentlich in alkalischer Lösung, wo die säurebindende Kraft noch deutlicher hervortreten muss, weil die ihnen sonst anhaftenden sauren Eigenschaften durch das vorhandene Alkali neutralisirt sind. Die Constitution der Doppelverbindung wäre somit für diejenigen Amidosäuren, die nur $^1/_2$ Atom Kupfer lösen, z. B. Glycin und Asparaginsäure, folgende:

$$\begin{array}{l} \Theta\Theta.\Theta Na \\ \Theta H.NH_2.H\Theta \\ \Theta H.NH_2.H\Theta \\ \Theta\Theta.\Theta Na \end{array} > Cu \qquad \begin{array}{l} \Theta\Theta.\Theta Na \\ \Theta H.NH_2.H\Theta.Cu\Theta H \\ \Theta H_2 \\ \Theta\Theta.\Theta Na \end{array}$$

Nach den gemachten Beobachtungen müssten diese Doppelsalze nur in einer Lösung von ziemlich hohem Alkaligehalte existenzfähig sein u. beim Verdünnen durch Dissociation in das Alkalisalz der Amidosäure und Kupferhydrat zerfallen. Warum die Asparaginsäure und ihr Amid, das Asparagin, ein doppelt so hohes Lösungsvermögen besitzen, als die übrigen untersuchten Amidosäuren, ist vorläufig bei der Unmöglichkeit, eine Reihe homologer Substanzen vergleichsweise zu untersuchen, nicht zu entscheiden. Doch lässt sich aus dem Verhalten der zweibasischen Glutaminsäure, das sich jenem des Glycins etc. anschliesst, folgern, dass es nicht der zweibasische Charakter der Asparaginsäure ist, der dieser Erscheinung zu Grunde liegt. Bemerkenswerth ist, dass dem Asparagin, welches doch eine NH_2-Gruppe mehr enthält, kein höheres Lösungsvermögen zukommt, als der Asparaginsäure; die Gruppe $\Theta\Theta.NH_2$ ist somit auch bei ihm ohne Einfluss auf die Reaction. (Ann. Chem. **189**. 6; C.-Bl. 1877. 329. 339. 340.)

E. Jungfleisch, Ueber die *Production von Traubensäure bei der Fabrication der Weinsäure.* Seit Pasteur zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Traubensäure lenkte, forschte man nach den Ursachen, welche das Auftreten und Verschwinden dieser Säure bei der Fabrication der Weinsäure bedingt. Eine Untersuchung, welche vor 25 Jahren zu diesem Zwecke unternommen wurde, ergab als Resultat, dass die Weinsteine gewisser Länder mitunter Traubensäure enthalten und andere wieder nicht, und dass demnach das Auftreten der Säure in der Anwendung des Rohmaterials begründet sei. Diese Ansicht ist bis jetzt die herrschende geblieben. Nachdem Vf. die Umstände, unter denen sich die Rechtsweinsäure in Traubensäure und in inactive Weinsäure umwandelt, erkannt hatte, kam er zu der Ansicht, dass die bei gewissen technischen Operationen auftretende Traubensäure sich während der Arbeit gebildet haben könne, wenn nämlich die eingedampften Lösungen längere Zeit hindurch stark erhitzt wurden. Die Untersuchung der letzten unkrystallisirbaren Mutterlaugen hat diese Ansicht zum Theil bestätigt, doch blieben immer noch einige Zweifel bestehen, deren Beseitigung erst in der letzten Zeit gelungen ist. Eine Arbeit über die Constitution der Brechweinsäure, mit der Vf. gegenwärtig beschäftigt ist, hat gezeigt, dass bei jener Umwandlung die Sesquioxyde einen gewissen Einfluss üben. In der That waren die an inactiver Weinsäure reichsten Mutterlaugen auch am reichsten an Thonerde.

Diese Beobachtung war die Veranlassung, speciell den Einfluss der Thonerde auf die Transformation der Weinsäure zu studiren. Zwei geschlossene Röhren, von denen jede 32 Grm. Weinsäure und 5 Grm. Wasser enthielt, wurden 48 Stunden lang auf 140° erhitzt und zugleich zwei ganz gleiche und ebenso beschickte Röhren, die ausserdem noch 3 Grm. reine weinsaure Thonerde enthielten, ebenso behandelt. In den Reactionsproducten wurde hierauf die Rechtsweinsäure als saures weinsaures Kali und die inactive Weinsäure als Kalksalz bestimmt. Die in der Regel nur in unbedeutender Menge vorhandene Traubensäure wurde unberücksichtigt gelassen. Die beiden ersten Röhren lieferten 80 Grm. Weinsäure und 6 Grm. inactiven weinsauren Kalk, während die zweite 40 Grm. Weinsäure und 36 Grm. inactiven weinsauren Kalk gab Die Umwandlung ist also bei Gegenwart von Thonerde 6 Mal so bedeutend als ohne dieselbe. Eine mehrfache Wiederholung dieses Versuches ergab immer dasselbe Resultat. — Andere Versuche wurden angestellt, um zu sehen, ob auch mit Mineralsäuren verbundene Thonerde in der gleichen Weise wirkt. Bei Gegenwart von neutralem Aluminiumsulphat wurde die Umwandlung nur in geringem Grade erhöht und der Einfluss der Thonerde nahm in dem Maasse ab, als man die Schwefelsäure vermehrte. Phosphorsäure, welche sich in sehr grossen Mengen in den genannten Mutterlaugen findet, verhält sich wie Schwefelsäure. Hieraus kann man sich ein Bild machen, wie der Vorgang in gewissen Fabriken sein mag. Vf. wählt als Beispiel die Fabrik von Seybel in Liesing. Hier gewinnt man häufig ganz beträchtliche Mengen von Traubensäure. 100 Thle. der Mutterlaugen hinterliessen bei der Analyse 8,03 und 10,22 Asche, 6,27 und 8,80 Thonerde, 14,60 und 18,95 Schwefelsäure. Unter Vernachlässigung der Phosphorsäure, die in der Regel nur in unbedeutenden Mengen vorkommt, würden 17,87 und 25,08 Grm. Schwefelsäure nöthig sein, um die in beiden Fällen vorhandene Thonerde zu neutralisiren. Nach Angaben von Seybel hat man sogar bis 11 p. c. Thonerde gefunden. Demnach ist der Ueberschuss derselben über die vorhandenen Säuren beträchtlich und in Wirklichkeit eigentlich noch höher als jene Zahlen andeuten. Denn man fügt den eingedampften Flüssigkeiten noch Schwefelsäure hinzu, um ihre Krystallisation zu erleichtern. Beim Erhitzen der Weinsäure ist daher noch mehr freie Thonerde vorhanden, als obigen Zahlen entspricht. Daher darf man wohl annehmen, dass in dieser Fabrik die Traubensäure erst während der Arbeit selbst entsteht. Hierfür spricht übrigens noch ein anderes Argument. Wenn die Traubensäure, die bisweilen in Liesing, Thann und anderswo beobachtet worden ist, wirklich ihre Entstehung erst während der Fabrication nimmt, so muss zugleich mit auch inactive Weinsäure auftreten, denn letztere entsteht immer in reichlicher Menge, wenn man Rechtsweinsäure stark erhitzt, selbst bei Gegenwart von Thonerde. Der Versuch hat dies bestätigt. Die Mutterlaugen von Liesing, aus denen sich von Zeit zu Zeit Traubensäure abscheidet, ist ausserordentlich reich an inactiver Weinsäure. Die weniger lösliche Traubensäure krystallisirt leicht aus und ihr Auftreten ist daher von jeher bemerklich geworden, während die inactive Weinsäure, welche nur schwierig aus unreinen Flüssigkeiten krystallisirt, bis jetzt übersehen wurde. Umgekehrt findet man in denjenigen Fabriken, wo das Auftreten von Traubensäure nicht beobachtet worden ist, in den Mutterlaugen auch nur geringe Mengen von inactiver Weinsäure. — Ohne leugnen zu wollen, dass, was übrigens noch zu beweisen wäre, gewisse Weinsorten unter besonderen Umständen Traubensäure erzeugen, glaubt Vf. aus den Resultaten der vorliegenden Arbeit mit Bestimmtheit schliessen zu dürfen, dass dieselbe bei dar Fabrication unter dem doppelten Einflusse der Erhitzung und der Gegenwart der Thonerde entsteht. (C. r. **85**. 805.)

H. Schiff, *Eigenthümliche Zersetzung des Borsäureäthers.* (Ann. Chem. **189**. 162; C.-Bl. 1877. 435.)

W. Heintz, Beitrag zur Kenntniss des *Diacetonamins und des Vinyldiacetonamins (Isotriacetonamins).* Die letztere Base entsteht (an Oxalsäure gebunden als neutrales oxalsaures Vinyldiacetonamin), wenn man 1 Thl. saures oxalsaures Diacetonamin mit einem Gemisch von 12 Thln. Alkohol und 4 Thln. Aceton am Rückflusskühler kocht. Die Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{32}N_2O_6$. Das saure Salz derselben Base erhält man, wenn man 1 Mol. des neutralen Salzes und 1 Mol. Oxalsäure in möglichst wenig heissem Wasser auflöst und durch Abkühlen krystallisiren lässt. Mit Platinchlorid giebt das Vinyldiacetamin ein Doppelchlorid in Form flacher kurzer Prismen, die oft als rechtwinkelige Tafeln erscheinen und, wie es scheint, dem rhombischen Systeme angehören. Die freie Base wird durch Zersetzung des oxalsauren Salzes mittels Kalilauge, Ausschütteln mit Aether und Verdampfen des Aethers bei gelindem Erwärmen im Wasserstoffstrome erhalten. Sie ist eine farblose, durchsichtige, dicke Flüssigkeit von eigenthümlich brennendem Geschmacke, welche in der Kälte sehr deutlich nach Trimethylamin, in der Wärme schwach campherartig riecht, mit leuchtender Flamme brennt, mit Salzsäure dicke Nebel bildet und bei 199—200° siedet. Sie erstarrt krystallinisch bei −15°. Ihre Zusammensetzung ist $C_9H_{15}NO$. Sie enthält also 2 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff mehr als das Diacetonamin. Man kann sie also dadurch entstanden denken, dass aus dem Diacetonamin 1 Wasserstoffatom ausgeschieden und dafür das Radical Vinyl eingetreten ist. Deshalb nennt sie Vf. auch Vinyldiacetonamin; sie ist aber identisch mit dem früher beschriebenen Isotriaceton-

amin, was durch besondere vergleichende Versuche dargethan wurde. Nach diesen Versuchen muss die frühere Angabe des Vf. über das Isotriacetonamin dahin modificirt werden, dass zwar eine Base existirt, die mit Triacetonamin eine Platindoppelverbindung giebt von den früher beschriebenen Eigenschaften. Aber diese Base ist nicht Isotriacetonamin, sie enthält im Molekül nicht 9, sondern nur 8 C- u. nicht 17, sondern nur 15 H-Atome. Endlich hat Vf. Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob das ein Atom H in dem Diacetonamin substituirende Vinyl von dem Aethylalkohol oder von dem Aceton abstamme, und dabei gefunden, dass das Aceton selbst die Bildung des Vinyldiacetonamins gar nicht bedingt, dass vielmehr in dem käuflichen Aceton ein Stoff vorhanden sein muss, der zur Bildung der Base Anlass giebt. Welcher Stoff diese Wirkung haben mag, lässt sich für jetzt noch nicht sagen. Vf. behält sich weitere Versuche hierüber vor. (Ann. Chem. **189**. 214.)

A. Girard, Ueber die *Bestimmung des in käuflichen Zuckersorten vorhandenen reducirenden Zuckers*. Vf. hat zu Anfang vorigen Jahres gemeinschaftlich mit Laborde eine Untersuchung veröffentlicht (1876. 164), in welcher er die Richtigkeit der von Dubrunfaut ausgesprochenen Ansicht zu beweisen versuchte, dass der in käuflichen Zuckersorten enthaltene reducirende Zucker wenigstens unter abnormen Umständen kein wahrnehmbares Reductionsvermögen besitzt. Es wurde damals die angewandte analytische Methode nicht beschrieben, weil dieselbe nur in bekannter Weise ausgeführt worden war: aber da es in Folge der daran geknüpften Discussionen scheint, dass die Verschiedenheit der ausgesprochenen Meinungen doch wohl hauptsächlich ihren Grund in einer Verschiedenheit der angewandten Methoden habe, so macht Vf. jetzt nachträglich den Gang der Untersuchung bekannt. Die Bestimmung des reducirenden Zuckers durch titrirte Kupferlösung ist zwar an sich eine ausgezeichnete Methode, allein wenn es sich um Zucker handelt, die sehr reich an Glykose und überdies gefärbt sind, so ist sie doch mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet. Mit dem Verschwinden der blauen Farbe treten gleichzeitig grüne und blaue Färbungen auf, wodurch Irrthümer möglich sind. Vf. hat deshalb von dieser Methode keinen Gebrauch gemacht, sondern den Zucker aus der Gewichtsmenge des reducirten Kupferoxyds berechnet. 100 C.-C. Kupferlösung wurden zum Sieden erhitzt und dann soviel der zu bestimmenden Zuckerlösung hinzugefügt, dass dadurch nicht die ganze Menge des vorhandenen Kupfers reducirt wurde. Man setzte dann das Sieden noch 1 oder 2 Minuten lang fort, bis das Kupferoxydul die charakteristische granatrothe Färbung angenommen hatte, filtrirte rasch und wusch mit siedendem Wasser, bis das Filtrat keine alkalische Reaction mehr zeigte. Das Filter wurde mit dem Niederschlage rasch getrocknet und an freier Luft in einem Platinschiffchen verbrannt. Dieses brachte man nach dem Abkühlen in ein Glasrohr u. reducirte das Kupfer im Wasserstoffstrome. Die Bestimmung des reducirenden Zuckers und der Saccharose wurde auf dieselbe Weise nach der Inversion ausgeführt. Ein anderer Theil der Zuckerlösung wurde zu diesem Zwecke mit Salzsäure versetzt, mit Wasser verdünnt, einige Augenblicke zum Sieden erhitzt und hierauf in der gleichen Weise zur Reduction einer entsprechenden Kupferlösung benutzt etc. Aus dem erhaltenen Kupfer berechnet sich die Menge des reducirenden Zuckers, indem man mit 0,569 multiplicirt, da 1 Grm. Kupfer 0,569 Grm. reducirenden Zuckers entspricht. Zieht man die hiernach durch die erste Kupferbestimmung erhaltene Zahl von der ab, welche die zweite ergeben hat, und multiplicirt den Rest mit $\frac{180}{171}$ (welcher Bruch das Verhältniss der Aequivalente des reducirenden Zuckers und der Saccharose angiebt), so erhält man das Gewicht der Saccharose. (C. r. **85**. 801.)

H. Morin, Ueber den *reducirenden Zucker der käuflichen Zuckersorten*. Die in der vorigen Notiz erwähnte Arbeit von Girard und Laborde hat mehfache Widersprüche gefunden. Unter Anderem sprach Gunning seine Ansicht über diesen Gegenstand dahin aus, dass der reducirende Zucker der käuflichen Zuckersorten nichts Anderes als invertirter normaler Zucker sei und dass man deshalb bei der Berechnung der saccharimetrischen Resultate den Coëfficienten 0,38, den der Invertzucker verlangt, anwenden müsse. Andere seitdem bekannt gewordene Arbeiten von Gayon, Pellet und Pasquier lassen die Frage unentschieden, und deshalb schien es von Interesse, den Gegenstand von Neuem aufzunehmen. Die Proben, welche Vf. untersuchte, waren sämmtlich Rohrzucker von verschiedenem Ursprunge, und die Bestimmung des reducirenden Zuckers wurde nach dem Verfahren von Girard durch Reduction des Kupferoxydes im Wasserstoffstrome ausgeführt. In folgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

Nr.	Sorte des untersuchten Zuckers	Bestimmung des resultirenden Zuckers	Direct erhaltenes saccharimet. Resultat	Bestimmung d. Saccharose durch Kupfer	Differenz zwischen beiden	Saccharimet.-Grad, der dem Coëfficienten 0,38 entspr. würde	Erniedrigung d. Titers durch Anwendung dieses Coëfficienten
1	Cuba	6,79	82,25	81,54	+0,71	79,67	—2,58
2	„	6,24	82,50	81,67	+0,83	80,13	—2,37
3	Egypten	2,65	90,50	90,69	—0,19	89,49	—1.01
4	„	2,26	90,00	90,39	—0,39	89,15	—0,58
5	Guadel.	14,36	76,50	75,76	+0,74	71,05	—5,45
6	„	4,18	90,25	90,18	+0,07	88,67	—1,58
7	„	3,97	92,50	92,87	—0,37	91,00	—1,50
8	Indien	10,56	77,00	76,99	+0,01	72,99	—4,01
9	„	2,36	95,50	95,15	+0,35	94,61	—0,88
10	„	2,31	92,75	92,83	—0,08	91,88	—0,89
11	Java	13,29	78,25	78,50	—0,25	73.20	—5,05
12	„	6 20	86,25	85,89	+0,36	83,90	—2,35
13	„	3,73	94,00	93,64	+0,36	92,59	—1,41
14	„	2,87	94,75	94,88	—0,13	93,66	—1,09
15	Martiniq.	9,49	86,00	85,58	+0,42	82.40	—3,60
16	„	6,53	90.00	90,33	—0,33	87,62	—2,38
17	„	2,66	95,25	95,72	—0,47	94,24	—1,01
18	Mauricius	3,43	93,00	92,08	+0,92	91,70	—1,30
19	„	2,95	95,25	95,58	—0,33	94,13	—1,12
20	Mayotte	5,66	88,50	87,59	+0,91	86,35	—2,15
21	„	5,48	88,00	88,19	—0,19	85,92	—2,08
22	Peru	9,61	82,25	82,21	+0,04	78,60	—3,65
23	„	4,93	92,00	92,17	—0,17	90,13	—1,87
24	Portorico	8,65	82.50	81,29	+1,21	79,22	—3,28
25	„	7,30	84,00	83,65	+0,35	81,23	—2,77
26	„	7,10	86,50	87,30	—0,80	83,81	—2,69
27	Reunion	4,14	86,75	87,41	—0,66	85,18	—1,57
28	„	3,50	93,50	92,99	+0,51	92,17	—1,33
29	„	2.48	95,75	96,56	—0,81	94,81	—0.94
30	Vergeoise	6,46	83,50	83,91	—0,41	81,05	—2.45
31	„	5,87	87,00	86,20	+0,80	84,77	—2,23
32	„	5,67	86,25	86,17	+0,08	84,10	—2,15
33	„	5,63	86,75	86,32	+0,43	84,62	—2,13

Die Prüfung dieser Zahlen gestattet keinen Zweifel an der von Girard und Laborde ausgesprochenen Ansicht; sie zeigt, dass die einerseits durch directe Bestimmung der Saccharose im Polarimeter erhaltenen Zahlen und andererseits diejenigen, welche durch die gewichtsanalytischen Bestimmungen derselben Saccharose erhalten wurden untereinander Differenzen zeigen, welche weniger als 1 Saccharimetergrad betragen und bald + bald — sind, während durch Anwendung des Coëfficienten 0,38 Differenzen erlangt werden, die selbst 5° überschreiten. Die Benutzung dieses Coëfficienten führt überdies bei den meisten der untersuchten Zuckersorten zu unmöglichen Resultaten, indem die dadurch hervorgebrachte Gewichtserhöhung der Saccharose die Summe sämmtlicher in dem Zucker vorhandenen Substanzen auf mehr als 100 p. c. erhöht. Vier der in der Tabelle aufgeführten Zuckersorten haben bei der directen Analyse folgende Zusammensetzung ergeben:

	Nr. 16	22	24	31
Saccharimeter-Grad	90,00	82.25	82,50	87,09
Reducirender Zucker	6,53	9,61	8.65	5,87
Asche	0,43	1,46	0,68	1,34
Wasser	1,98	4,07	6,15	4,37
Nicht bestimmte Substanzen	1.09	2,61	2,02	1,52

Wenn man den Coëfficienten 0,38 benutzt, so müsste man haben:

	Nr. 16	22	24	31
Saccharimeter-Grad	92,38	85,90	85,78	89,23
Reducirender Zucker	6,54	9,61	8,65	5,87
Asche	0,43	1,46	0,68	1,24
Wasser	1,98	4,07	6,15	4,37
Nicht bestimmte Substanzen	—	—	—	—

Diese Resultate sprechen offenbar zu Gunsten der optischen Inactivität des in den käuflichen Zuckerarten enthaltenen reducirenden Zuckers. (C. r. **85**. 802.)

H. Schiff, Ueber *Acetylenharnstoff*. (Ann. Chem. **189**. 157.)

J. Guareschi, Ueber den *Pentaphenylchloräther* und andere Producte der *Einwirkung von Natrium auf Tetrachlormethan und Brombenzol*. Bringt man die gemischten ätherischen Lösungen von Tetrachlormethan und Brombenzol mit Natrium zusammen, so findet heftige Einwirkung Statt, indem sich Chlor- und Bromnatrium ausscheiden. Vf. ist damit beschäftigt, die verschiedenen chlorfreien und chlorhaltigen Producte dieser Reaction eingehender zu studiren. Vorläufig theilt er mit, dass der Eindampfungsrückstand der ätherischen Lösung nach dem Behandeln mit Alkohol eine krystallinische Substanz ungelöst lässt, welche, nach längerem Auskochen mit Alkohol, bei 120—125° schmilzt und die Zusammensetzung des Pentaphenylchloräthers, $C(C_6H_5)_2-C(C_6H_5)_2Cl$, ergiebt. Ausserdem wurden aus den in Alkohol löslichen Producten neben Diphenyl zwei bei 61—62° und bei 82—84° schmelzende Körper abgeschieden, während oberhalb 340° nicht unzersetzt destillirbare chlorhaltige Verbindungen in grösserer Menge zurückbleiben. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1748.)

Paterno und **Colombo**, Ueber einige *Derivate des Cymols*. Wird eine Lösung von Bromcymol in Xylol nach Zusatz von etwas Essigäther leicht von Natriumamalgam angegriffen, indem sich die Verbindung $Hg(C_{10}H_{13})_2$ bildet. Letztere krystallisirt aus kochendem Alkohol in verfilzten Nadeln, welche sich in Benzol und Xylol lösen, bei 134° schmelzen u. unzersetzt sublimiren. Gasförmiges Chlorcyan wirkt nicht darauf ein und auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther wurde kein befriedigendes Resultat erhalten. Lässt man eine Mischung von conc. und rauchender Schwefelsäure kurze Zeit bei 100° auf Bromcymol einwirken, so entstehen zwei nur sehr schwierig trennbare krystallisirte Sulphosäuren. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1749.)

J. G. Kramers, Ueber die *Zersetzungsproducte des Phenols in der Glühhitze*. (Ann. Chem. **189**. 129; C.-Bl. 1877. 482.)

Ch. Gundelach, Ueber ein *zweiatomiges Phenol des Xylols*. Als Ausgangspunkt für seine Untersuchungen diente dem Vf. das monochlorxylolsulphosaure Kalium, welches schon von Vogt (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **12**. 221) erhalten wurde. Er behandelte Steinkohlentheeroxylol mit Chlor unter Zusatz von etwas Jod, erhitzte das Monochlorxylol mit seinem zweifachen Gewichte eines Gemenges aus gleichen Theilen rauchender Schwefelsäure und englischer Schwefelsäure von 66°, goss das Reactionsproduct in viel Wasser, sättigte die freie Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt, filtrirte, erhitzte zum Sieden, neutralisirte die Sulphosäure durch Barytwasser, filtrirte von Neuem und dampfte ein. Bei einer gewissen Concentration scheidet sich das Barytsalz in grossen Krystallblättern aus. Bei weiterer Concentration erhält man kleine körnige Krystalle. Die Kalisalze der Chlorxylolsulphosäuren krystallisiren besser als die Barytsalze, und deshalb wurden letztere durch schwefelsaures Kali in jene umgewandelt. Man trennte den schwefelsauren Baryt u. dampfte die Lösung ein. Bei hinreichender Concentration erhielt man beim Abkühlen ein in perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein war. Dieses Salz bildet die grössere Menge der gemischten chlorxylolsulphosauren Salze. Es muss also von dem Isoxylol derivirren und besitzt in der That dieselbe Zusammensetzung wie das Kalisalz, welches man erhält, wenn man von einem zuvor mit verdünnter Salpetersäure behandelten Xylol ausgeht. Man kann es daher isochlorxylolsulphosaures Kali nennen. Seine Zusammensetzung ist $C_8H_8ClSO_3K + H_2O$. Es ist sehr löslich in Wasser, erscheint unter dem Mikroskope als feine perlmutterglänzende Nadeln. Bei 200° wird es noch nicht zersetzt. Concentrirt man die obige Lösung, aus der das eben beschriebene Kalisalz abgeschieden war, noch weiter, so erhält man ein Gemenge von mehreren Kalisalzen, welche wahrscheinlich von dem Paraxylol, das in dem Isoxylol des Steinkohlentheers enthalten ist, derivirren, und wahrscheinlich noch anderen von dem Isoxyl derivirenden Kalisalzen. Durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf das chlorxylolsulphosaure Kali verwandelt sich dasselbe, wie Vogt (a. a. O.) gezeigt hat, zum Theil in Kresotinsäure; aber ausser dieser bildet sich auch noch in mehr oder weniger grosser Menge ein zweiatomiges Phenol, je nach der Temperatur, bei welcher man arbeitet. Man mischt 1 Thl. des Kalisalzes mit 2 Thl. kaustischen Kalis, setzt etwas Wasser zu und erhitzt in einer Silberschale. Bei 230° tritt Wasserstoffentwickelung ein, bei 250 wird diese sehr lebhaft. Man unterbricht jetzt die Operation, giesst die Schmelze in kaltes Wasser und übersättigt sie mit Chlorwasserstoff. Man lässt erkalten, filtrirt, um die kohligen Substanzen abzuscheiden, schüttelt die Lösung mit Benzol, um die Kresotinsäure zu entfernen und erschöpft zuletzt mit Aether, welcher das Phenol aufnimmt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach der Destillation einen braunen Rückstand, der das zweiatomige Phenol enthält. Man nimmt diesen Rückstand mit Wasser auf, scheidet die unlöslichen Substanzen ab und dampft die wässerige Lösung, zuletzt im Vacuum, bis zur Syrupsconsistenz ein. Der so erhaltene braune Syrup wird mehrere Male mit wasserfreiem Aether aufgenommen, filtrirt, und dann der Rückstand im Vacuum destillirt. Bei 200° geht eine dicke gelbliche Flüssigkeit über, welche man durch Wasser aufnimmt, filtrirt und im Vacuum eindampft. Man

erhält jetzt eine braune Krystallmasse, die man wiederum mit schwachem Alkohol aufnimmt und abermals im Vacuum eindampft. Sobald die Lösung hinreichend concentrirt ist, scheiden sich leicht gelblich gefärbte Krystalle ab. Diese reinigt man schliesslich durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol. Die Quantität Phenol, welche Vf. auf diese Weise erhielt, gestattete ihm noch nicht eine vollkommene Reindarstellung derselben. Unter dem Mikroskope erschienen die Krystalle als kleine Prismen; sie sind ziemlich löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether und schmelzen bei 120°. Versetzt man ihre Lösung mit etwas unterchlorigsaurem Kalke, so erhält man eine schön rothe Färbung, welche nach einiger Zeit in Gelb übergeht. Eisenchlorid bringt dunkelrothe, Ammoniak anfangs rothe, später dunkel werdende Färbung hervor. Diese Reactionen sind mit denen zu vergleichen, welche das β-Orcin giebt, doch genügen sie nicht, um die Identität beider Substanzen zu beweisen. Vergleicht man aber die Entstehungsart des hier beschriebenen Productes mit den Reactionen, durch welche man das Orcin aus dem chlorxylolsulphosauren Kali erhält, so erscheint es gerechtfertigt, den vorliegenden Körper als ein zweiatomiges Phenol des Xylols zu betrachten und ihm die Formel $C_8H_{10}O_2$ zu geben. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28.** 342.)

R. Benedikt, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Phoroglucin.* (Ann. Chem. **189.** 165; C.-Bl. 1877. 551.)

J. Watts, *Pyrocatechin als Abkömmling gewisser Varietäten Gerbsäure.* Vf. schloss aus den bekannten Reactionen der Gallusgerbsäure und Catechugerbsäure und ihrer Abkömmlinge, dass die Blau liefernden Tannine beim Destilliren Pyrogallol, die Grün erzeugenden Tannine aber Pyrocatechin liefern würden, und zahlreiche Versuche bestätigten seine Vermuthung. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1764.)

C. Böttinger, Ueber einige *Uvitinsäurederivate*: α- u. β-Nitrouvitinsäure, α- u. β-Amidouvitinsäure, β-Oxyuvitinsäure. (Ann. Chem. **189.** 171.)

J. G. Kramers, Ueber die *Producte der directen Chlorürung des Diphenyls.* Vf. leitete so lange in mit etwas Antimonchlorid versetztes auf dem Wasserbade geschmolzenes Diphenyl Chlorgas ein, bis die für die Umwandlung in Monochlordiphenyl berechnete Gewichtszunahme eingetreten war. Der Zusatz von Antimonchlorid ist nöthig, weil das Diphenyl für sich nur langsam von dem Chlorstrome angegriffen wird. Das halbfeste Product wurde mit Kalilauge gewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei sich folgende Körper isoliren liessen: Diphenyl (Siedep. 254°), *o*-Chlordiphenyl (Schmelzp. 34°, Sdp. 268°), *p*-Chlordiphenyl (Schmelzp. 75,5°, Sdp. 282°), *p*-Dichlordiphenyl (Schmelzp. 148°, Sdp. 315°) und endlich noch braune, sehr hoch siedende Destillationsrückstände in geringer Menge. (Ann. Chem. **189.** 142.)

J. Stenhouse und **Ch. E. Groves,** Beiträge zur Geschichte der *Naphtalinderivate*: 1. *Nitroso-β-naphtol.* (Ann. Chem. **189.** 145; C.-Bl. 1877. 438.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

W. N. Hartley, Ueber die Bedingungen, unter denen *flüssige Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen* vorkommt. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1762.)

Kosmann, Die *Braunkohlenbildung* des hohen Flemming und ihre Beziehung zu den Braunkohlen der Provinz Brandenburg. (Ztchr. f. B.-, Hütten- und Salinenw. **25.** 183.)

T. Wills, Ueber *Steinkohle vom nördlichen Polarkreise.* Eines der Resultate der jüngsten englischen Nordpol-Expediton war die Entdeckung von Kohle in 81°44′ nördl. Br., 65°3′ westl. L. (Greenwich). Analysirt ergiebt sie sich als gute bituminöse Kohle, die ungefähr 77 p. c. Kohle, etwas über 5 p. c. Wasserstoff und weniger als 1 p. c. Schwefel enthält. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1764.)

8. Technische Chemie.

G. Lunge, Ueber die *Controle der Verluste an schwefliger Säure in dem Bleikammerprocesse.* (Pol. J. **226.** 167.)

E. Hjelt, Untersuchungen über den *Uebergang des in den Pyriten vorkommenden Arsens in die Schwefelsäure und in die aus letzterer in der Sodafabrication dargestellten Producte.* (Pol. J. **226.** 174.)

Wimmer, *Vorkommen und Gewinnung der Rammelsberger Erze.* (Ztschr. f. B.-, H.- u. Salinenw. **25.** 119.)

C. Lea, Ueber die *Verstärkung der Lichtempfindlichkeit der Silberhaloide durch gewisse organische Substanzen.* Die Thatsache, dass Jodsilber, wie durch lösliches Silbersalz, so auch durch eine Reihe anderer Körper, z. B. Tannin, in wesentlich höherem Grade als im Zustande der Reinheit zur Reaction auf Lichtwirkungen befähigt wird, haben Poitevin und Vogel durch die Verwandtschaft jener Körper zu dem frei werdenden Jod erklärt. Vf. findet dagegen den gemeinsamen Charakter dieser Sensibilatoren in ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoffe. Als Reductionsmittel würden die betreffenden Verbindungen die Tendenz des freien Jodes, mit dem Wasserstoffe des Wassers Jodwasserstoffsäure zu bilden, beför-

dern. Gegen die Poitevin'sche Theorie wirft Vf. ein, mehrere starke Verwandtschaft zum Jod äussernde Körper (z. B. Stärkemehl, kohlensaures Kalium) seien keine Sensibilatoren. Ferner wurde das Auftreten freier Jodwasserstoffsäure bei Belichtung von Silberjodid in Pyrogallussäure nachgewiesen. Als weiteres Moment für die Lea'sche Auffassung wird die grössere Wirksamkeit des alkalischen Pyrogallusentwicklers angeführt, welche nach der anderen Ansicht unerklärt bleibe, sich aber einfach als Folge der prädisponirenden Verwandtschaft des Alkali zur Jodwasserstoffsäure herausstelle. (Sill. J. [3] **14.** 96; Beibl. z. Ann. Phys. Chem. **1.** 563.)

O. Gmelin, *Veredlung der Braunkohle und Verwerthung ihrer Abfälle.* Ein Referat über den gegenwärtigen Stand der diesbezüglichen Versuche, erstattet in der Versammlung des berg- und hüttenmänn. Vereines für die Reviere Falkenau, Elbogen und Carlsbad am 2. Sept. 1877. (Oest. Ztschr. **25.** 451.)

Bräuning, Die *Unterharzer Hüttenprocesse.* a. Vorbemerkungen: 1. Sortirung und Zusammensetzung der Erze; 2. Probirung der Erze und Hüttenproducte; 3. die aus dem Rammelsberger Erze gewonnenen Producte; 4. Vertheilung der Erze auf die verschiedenen Hütten. — b. Die *Schwefelsäurefabrication*: 1. Allgemeines; 2. Apparate für die Fabrication der Rohsäure; 3. Darstellung der Rohsäure; 4. Reinigung und Concentration der Schwefelsäure. — c. Die *metallurgische Zugutemachung der Rammelsberger Erze*: 1. Allgemeines; 2. Verhüttung der Erze (Röstung, Darstellung von Zinkvitriol, Verschmelzen der Bleierze, Verarbeitung des Werkbleies); 3. Verhüttung der melirten Erze; 4. Verhüttung der reichen Kupfererze; 5. Zugutemachung der ordinären Kupfererze auf nassem Wege; 6. Darstellung von silberhaltigen Kupfergranalien und von Verkaufskupfer im Flammenofen und Verarbeitung der Garschlacken und Schlicker; 7. Scheidung der silberhaltigen Kupfer und Darstellung von Kupfervitriol; 8. Goldscheidung. (Ztschr. f. B.-, Hütten- u. Salinenw. **25.** 132.)

Chr. Mosler, Der *Kupferbergbau* am Obern-See in Nordamerika. (Ztschr. f. B.-, Hütten- u. Salinenw. **25.** 203.)

C. Bischof, Ueber *Bestimmung des Bindevermögens der Thone.* (Pol. J. **226.** 195.)

Beco, *Zinkgewinnung* in den Vereinigten Staaten von Amerika. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **36.** 392.)

H. Schwarz, Zwei Methoden zur *Gewinnung von Zucker aus Melasse*: *Kalkosmose* und *Kalk-Kalisulphat-Verfahren.* (Pol. J. **226.** 182.)

C. Lea, Neue *Methoden, das latente photographische Bild hervorzurufen.* Vf. fand, dass eine grössere Zahl von Substanzen in der gleichen Weise wie Eisenvitriol, Gallus- und Pyrogallussäure zur Entwickelung des unsichtbaren Bildes geeignet sind. Ergebnisse, welche mit den bisherigen Ansichten in Widerspruch stehen, sind: 1. Von alkalischen Entwicklern wirken die mit Kali hergestellten kräftiger als die ammoniakhaltigen. 2. Der kräftigste Entwickler enthält kein kaustisches Alkali, sondern Kaliumformiat. 3. Mehrere Eisenlösungen bedürfen nicht der Gegenwart löslichen Silbersalzes für Hervorrufung des Bildes. Ferner stellte Vf. Folgendes fest. Im alkalischen Pyrogallusentwickler können die Alkalihydrate durch Metaphosphate ersetzt werden. Von Interesse als rein anorganischer Entwickler ist die ammoniakalische Lösung von Kupferoxydul. Ihre Wirkung wird durch manche organische Zusätze, z. B. Ameisensäure, Milchsäure, Guajakharz etc. erhöht. Während der gewöhnlich gebrauchte Eisenvitriol bei reinen Haloiden nicht anwendbar ist, sind dies Eisensuccinat, -lactat und -salicylat nebst vielen anderen Eisensalzen, wie -citrat, -tartrat, die aber schwächer wirken. Alle aber übertrifft das in Oxalsäure gelöste oxalsaure Eisenoxydul, dessen Anwendung vielleicht für den Praktiker von Nutzen sein dürfte. Man erhält schon ein brauchbares Bad, indem man Oxalsäure zu Eisenvitriollösung hinzusetzt, bis der entstandene Niederschlag eben gelöst wird. (Sill. J. [3] **14.** 49; Beibl. z. Ann. d Phys. u. Chem. **1.** 562.)

L. Grotowsky, *Darstellung und Verwendung des Paraffinölgases.* (Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **25.** 176.)

Al. Müller, *Luftheizung und Kohlenoxydvergiftung.* (Arch. Pharm. [3] **11.** 289.)

Beobachtungen über das Princip der grössten Arbeit und über die freiwillige Zersetzung des Bariumsuperoxydhydrates,

von

BERTHELOT.

Die folgenden Beobachtungen bringen die Tendenz chemischer Systeme zur Hervorbringung derjenigen Verbindung, welche der grössten Wärmeentwickelung entspricht, zur Evidenz. Es handelt sich um das Bariumsuperoxyd, welches im wasserfreien Zustande beständig ist, während es sich als Hydrat freiwillig langsam zersetzt.

Die Stabilität des Bariumsuperoxydes ergiebt sich aus folgenden Zahlen. Eine Probe, welche im Januar 1874 dargestellt war, enthielt zu dieser Zeit:

Ueberschüssigen Sauerstoff über BaO	9,4 p. c.
Im Nov. 1877 nur noch	9,2

Anders verhält sich das Hydrat $BaO_2, 7HO$. Diese Verbindung wurde im Zustande grosser Reinheit dargestellt und feucht aufbewahrt, sowie man sie durch Fällung u. Auspressung erhält (Ann. Chim. Phys. [5] 6. 209). In diesem Zustande zersetzt sie sich allmälig: Gasblasen entwickeln sich aus der feuchten Masse, wobei zeitweilig unter Ausspritzen kleine Theilchen hinweggeschleudert werden; freier Sauerstoff häuft sich in den wohl verschlossenen Glasballons, welche zur Aufbewahrung dienen, an und erzeugen hier einen ziemlich beträchtlichen Druck, welcher die Gefässe unzweifelhaft zertrümmern würde, wenn man den Stöpsel nicht von Zeit zu Zeit lüftete. Zugleich bilden sich innerhalb der Masse compacte Krystallklümpchen von Bariumoxydhydrat, BaO,10HO. Wenn das Superoxyd unter einer Schicht Wasser aufbewahrt wird, so ist die Zersetzung und in Folge dessen auch die Sauerstoffentwickelung eine viel raschere. Dies wird durch folgende Zahlen dargethan.

Krystallisirtes Bariumsuperoxydhydrat, welches im Januar 1874 dargestellt war, gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Theorie vollkommen übereinstimmten:

$$BaO = 76,5; \text{ überschüssiger } O = 8,0.$$

Dieses Hydrat enthält ungefähr die Hälfte seines Gewichtes mechanisch beigemengten Wassers. Es wurde in drei Ballons gebracht, welche man so genau verschloss, dass selbst unter starkem Drucke kein Gas aus dem Innern entweichen konnte. Im Nov. 1877 ergab die Analyse folgende Resultate:

Für BaO = 76,5 fand sich (statt 8,0) im ersten Ballon 6,5, im zweiten Ballon 6,1 und im dritten Ballon 6,5 überschüssiger O.

Es war also ungefähr $^1/_5$ des Ganzen während des genannten Zeitraumes zersetzt worden. Die Zersetzung wurde durch die Bildung von krystallisirtem Barythydrat verlangsamt und hierzu werden 10 Aeq. Wasser verbraucht, wodurch die benachbarten Partien des Superoxydes, das nur 7 Aeq. Wasser enthält, entwässert werden. Diese bleiben in dem entstandenen Barythydrate eingeschlossen.

Wenn man diese Ursache der Verzögerung beseitigt, indem man eine grössere Menge Wasser zugiebt, so geht die freiwillige Zersetzung viel rascher von Statten. Eine Probe desselben Superoxydhydrates war unter Wasser aufbewahrt worden und ergab schliesslich bei der Analyse nur noch 0,28 statt 8,0 überschüssigen Sauerstoff, d. h. die Zersetzung war beinahe vollständig. Uebrigens wurde constatirt, dass sich kein Bariumcarbonat gebildet hatte, wodurch die Annahme einer Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes wegfällt.

Vf. will nun zeigen, dass diese verschiedenen Erscheinungen mit dem Principe

der grössten Arbeit in Einklang stehen. Aus seinen früheren Versuchen* ergiebt sich Folgendes:

1. Bei der Zersetzung von wasserfreiem Bariumsuperoxyde wird Wärme absorbirt: $BaO_2 = BaO + O = 6{,}05$; daher tritt diese Zersetzung nur unter Mitwirkung einer fremden Energie (Wärmezufuhr) ein.

2. Die Umwandlung des Bariumsuperoxydes in Barytmonohydrat und freien Sauerstoff dagegen findet unter Wärmeentwickelung Statt:

$$BaO_2 + HO = BaO,HO + O : + 2{,}76 \text{ Cal. (flüss. Wasser)}; \; + 2{,}0 \text{ Cal. (festes Wasser)},$$

eine Relation, welche die directe Ersetzung von Sauerstoff durch gasförmiges Wasser (beobachtet von Boussingault) erklärt. Unter dieser Bedingung, wo der physikalische Zustand der beiden sich gegenseitig ersetzenden Körper der gleiche ist, steigt die Wärmeentwickelung auf +7,6 Cal.

Das Gleiche gilt für die höheren Hydrate:

$$BaO_2, 7\,HO + 3\,HO = BaO, 10\,HO + O : +5{,}3 \text{ Cal. (flüss. Wasser)}; \; + 3{,}2 \text{ (festes Wasser)}.$$

Diese letztere Reaction tritt um so mehr freiwillig ein, als das Monohydrat, weil es einmal gebildet ist, sein Wasser selbst bei dunkler Rothglühhitze behält, während das Superoxydhydrat sein ganzes Wasser schon im Vacuum verliert, ohne dabei eine nachweisbare Menge freien Sauerstoff abzugeben, wenn die Operation hinreichend schnell ausgeführt wird. Dies ergiebt sich aus den Analysen des wasserfreien Superoxydes. Ferner erfolgt die Zersetzung des Superoxydhydrates freiwillig und bei gewöhnlicher Temperatur. Sie geht rascher von Statten, wenn so viel Wasser vorhanden ist, dass sich das gebildete Barythydrat in dem Maasse, wie es entsteht, darin auflösen kann, also für die weitere Zersetzung des Superoxydes kein Hinderniss mehr bietet. Die Zersetzung des reinen Superoxydhydrates muss langsamer verlaufen, weil jedes Molekül krystallisirtes Oxydhydrat den benachbarten Superoxydmolekülen eine gewisse Menge Wasser entzieht:

$$10(BaO_2, 7\,HO) = 7(BaO, 10\,HO) + 7\,O + 3\,BaO_2 \quad . \quad . \quad +9{,}5.$$

Das auf diese Weise entwässerte Superoxyd muss unzersetzt bleiben, so lange nicht von dem in der Masse noch vorhandenen überschüssigen Wasser durch das umgebende Barythydrat etwas zu ihm dringt. Dies sind die Umstände, unter denen die Zersetzung in den drei ersten Ballons von Statten ging und daraus begreift man die grosse Verzögerung der Sauerstoffentwickelung. Das Geheimniss der freiwilligen Zersetzung des Bariumsuperoxydes, sowie ähnlicher Reactionen bedarf hiernach zu seiner Erklärung nicht der Annahme einer besonderen Anordnung der Atome, sondern lässt sich auf sehr einfache und klare Ursachen zurückführen, die sich aus den Gesetzen der Molecularmechanik erklären. (C. r. **85**. 880.)

---

*$BaO + O = BaO_2 : + 6{,}05$; $BaO_2 + 7\,HO$ flüssig : $+ 9{,}23$.
$BaO + HO$ flüssig $= BaO,HO : + 8{,}81$; $BaO,HO + 9\,HO$ flüssig : $+ 12{,}16$. (l. c. [5] **6**. 212; [5] **4**. 532.)

Ueber die Grenzen der Aetherification

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Diese Zahlen, welche das Resultat einer [illegible] Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur [illegible], stimmen mit dem Grenzwerthe [illegible] überein, welcher erhalten wurde, als man dasselbe Gemenge [illegible] Stunden lang in einer geschlossenen Röhre erhitzte (Ann. Chim. Phys. [illegible]).

Bei [illegible] erhielt man nach [illegible] Stunden [illegible] p. c.

Bei [illegible] nach [illegible] Stunden [illegible] p. c.

Diese Zahlen weichen kaum von der Grenze [illegible] p. c. ab, welche für die [illegible] Zersetzung von neutralem Aether durch Wasser erhalten wurde. Das [illegible] dieser beiden Grenzwerthe wurde als der einzig sichere Beweis dafür, dass die Reaction wirklich zu Ende gekommen war, angesehen und [illegible] jede Zahl aus den Grenzwerthen [illegible].

Die bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Versuche sind aber noch entscheidender, weil das System während der ganzen Zeit homogen und flüssig bleibt, während bei einer hohen Temperatur ein Theil der Substanz Gasgestalt annimmt und in dem Leerraume der Röhre sich ansammelt. Sobald dieser Raum nur einigermaassen [illegible] ist, erhebt sich die Grenze auf 72, 76, 78 p. c. und noch höher, was ebenfalls durch frühere Untersuchungen l. c. 239. 241. 245 dargethan wurde. Man muss die Versuche also von dieser Fehlerquelle freihalten.

Im Ganzen ergiebt sich hieraus, dass die Grenze der Aetherification zwischen Essigsäure und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nahezu dieselbe ist wie bei [illegible] 200 und [illegible].

Bei Gegenwart von Wasser gelangt man zu demselben Resultate. Ein Gemenge von Essigsäure und absolutem Alkohol, welches nach der Analyse im Ganzen 4 p. c. überschüssiges Wasser (entsprechend nahezu $^1/_2$ HO), enthielt, war seit dem Jahre 1869 sich selbst überlassen worden und eine jetzt ausgeführte Analyse ergab 63,8 p. c. ätherificirter Säure. Diese Zahl stimmt mit derjenigen überein, welche in der genannten Abhandlung auf S. 301 verzeichnet ist und bei Temperaturen zwischen [illegible]—200° erhalten worden war.

Ein anderer Versuch, welcher mit einem Gemenge von *Glycerin u. Essigsäure* zu gleichen Aequivalenten (gemischt am 21. Mai 1871) ausgeführt wurde, ergab im Novbr. 1877 71,0 p. c. ätherificirter Säure. Durch frühere Versuche war die Zahl [illegible] erhalten worden.

2. *Weinsäure und Alkohol.* — Folgendes Gemenge:

[illegible] Alkohol, 60,2 Wasser und 11,8 Weinsäure war 1865 bei Versuchen, welche

Vf. in Gemeinschaft mit DE FLEURIEU ausgeführt hatte, bereitet worden und seit dieser Zeit stehen geblieben. Im Nov. 1877 hatte die Säure 32,2 p. c. ihres Titers verloren. Ein früherer Versuch (l. c. [4] **5.** 202), bei welchem das gleiche Gemenge 44 Stunden lang auf 135° erhitzt wurde, ergab einen Verlust der Acidität von 32,5 p. c. Auch dieses ist wiederum derselbe Grenzwerth. Vf. hat das Studium dieser Reaction noch weiter fortgesetzt. Da nämlich die Weinsäure eine zweibasische Säure ist, so wird sie zum Theil vollkommen neutralisirt, d. h. in Weinsäureäther umgewandelt, zum anderen Theile aber nur zur Hälfte neutralisirt, d. h. sie bildet mit dem Alkohol Aethylweinsäure. Die relative Menge dieser beiden Verbindungen ist schwierig zu bestimmen. Vf. hat sie indess approximativ abgeschätzt, indem er die erhaltene Flüssigkeit, welche zuvor mit ihrem 5fachen Volum Wasser verdünnt war, 5 Mal mit dem gleichen Volum gewöhnlichen Aethers behandelte und dann die ätherische Lösung, welche den Weinsäureäther, gemischt mit einer sehr geringen Menge Aethylweinsäure enthielt, mit Barytwasser verseifte. Es wurde erhalten:

Weinsäure,	ursprünglich angewendet	11,8 p. c.
„	in neutralen Aether umgewandelt	1,3
„	in Aethylweinsäure umgewandelt	5,0
„	frei geblieben	5,5

Diese Zahlen weichen etwas von denjenigen ab, welche Vf. früher unter Anwendung einer ganz verschiedenen analytischen Methode (directe Fällung als Kaliumditartrat) unter Anwendung einer Mischung, die auf 135° erhitzt worden war, erhalten hatte (l. c. 203):

Weinsäure,	in neutralen Aether umgewandelt	1,0
„	in Aetherweinsäure umgewandelt	5,7
„	frei geblieben	5,1

Es scheint sonach, dass die relativen Mengen von neutralem Aether und Säure bei 135° nahezu dieselben sind wie diejenigen, welche man bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Weiter theilt Vf. einige Versuche mit, welche einen neuen Beweis dafür liefern, dass das Wasser für den Eintritt der Grenze der Aetherification nöthig ist. Ein Gemenge von gewöhnlichem Alkohol und Valeriansäure zu gleichen Aequivalenten, welches im Jahre 1861 dargestellt war, wurde im Nov. 1877 untersucht. Es hatten sich mehrere Schichten gebildet: Valeriansäureäther und Wasser, und die Menge der ätherificirten Säure betrug 81,7 p. c. statt 65,8 bei 200°. Bei dieser letzteren Temperatur aber ist die Mischung homogen, weil ihre Composanten bei dieser Temperatur sich vollkommen mischen, während bei der gewöhnlichen Temperatur das Wasser in den übrigen Composanten nur zum Theil löslich ist und der übrige Theil (ungefähr $^2/_3$) sich der Reaction entzieht, so dass die Aetherification weiter fortschreiten kann.

Hierin liegt eine Fehlerquelle bei den Versuchen über die Grenze der Aetherification, welche besonders bei Alkoholen mit höherem Aequivalente zur Geltung kommt und eine Erhöhung des Grenzwerthes bewirkt. In der That vermögen die Gemenge dieser Alkohole und ihrer Aether das bei der Aetherification entstehende Wasser nur bei einer Temperatur von mindestens 200° vollkommen aufzulösen.

Im Allgemeinen bestätigen die hier beschriebenen Versuche die von dem Vf. gegebene Theorie der Aetherbildung und dienen den von ihm früher mitgetheilten Versuchen, bei welchen eine vollständige Aetherification durch Beseitigung des Wassers auf chemischem Wege erzielt wurde, als Stütze (l. c. [3] **68.** 232). Zugleich zeigen sie, dass die allgemeinen Gesetze der Aetherification und die dabei auftretenden Grenzwerthe zwischen der gewöhnlichen Temperatur und 260° in gleicher Weise Gültigkeit haben. (C. r. **85.** 883.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das künstliche Senföl; von E. Mylius. Vf. hat sich bemüht, auf Grund der früheren Beobachtungen (S. 328) ein Auffinden des künstlichen Oeles in natürlichem zu ermöglichen, doch hat er es nicht über „Riechen" hinausbringen können. Dieser Misserfolg ist ganz natürlich, da künstliches Senföl von manchen Fabriken so rein dargestellt wird, dass es keine Verunreinigungen enthält, welche sein Auffinden im natürlichen Oele gestatten, zumal das letztere thatsächlich mehr Nichtsenföl enthält als gutes künstliches Oel. Um natürliches Oel (*a*) mit einem mustergiltigen (*b*) und einem weniger guten Product (*c*) zu vergleichen, wurden Schwefelbestimmungen nach Carius ausgeführt, welche ergaben für *a*: 33,06, *b*: 32,27, *c*: 33,05 S; berechnet nach der Formel C_3H_5CNS: 32,32 S. Ferner wurden die Oele fractionirt destillirt; unter Anwendung von 50 Grm. Substanz erhielt man für *a*: bei 90—149° 2,0 Grm., 149—155° 46,0 Grm., über 155° 2,0 Grm.; *b*: bei 130 bis 149° 2,0 Grm., 149—155° 47.0 Grm., über 155° 1,0 Grm. Die Fabrication unter 149° und über 155° wurden in Thiosinammin verwandelt. Hier zeigte sich, dass das künstliche Oel kein Schwefelammonium bildete, das natürliche Oel einen ziemlich grossen Gehalt an leicht siedenden Schwefelkörpern besass, welche mit Ammoniak, Schwefelammonium, dem Geruche nach auch Mercaptane, bildeten, wahrscheinlich Sulphokohlensäureäther irgend welcher Art. Die hochsiedenden Fractionen beider Oele lieferten mit Ammoniak kein Schwefelammonium. Der Versuch, die Thiosinammindarstellung zur quantitativen Bestimmung des Senfölgehaltes zu verwenden, hatte einen sehr zweifelhaften Erfolg, da die Bildung von Thiosinammin durchaus nicht ohne Nebenreaction verläuft. In allen Fällen hat Vf. die Bildung von Rhodanammonium beobachtet, sowohl beim natürlichen als künstlichen, sorgfältig fractionirten Oele. Die quantitativen Versuche, mit annähernd 1 Grm. Substanz ausgeführt, lieferten folgende Zahlen, welche aus der durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung und Trocknen bei 90° gewonnenen Thiosinamminmenge berechnet sind. *a*. Natürliches Oel 95,18 p. c., *b* gutes künstliches Oel 92,53 p. c., *c*. schlechtes Oel 80,25 p. c., *a*. u. *b*. gemischt zu gleichen Theilen 95,00 p. c. berechneter Senfölgehalt. Das scheinbar günstige Resultat der Versuche *a*., *b*. u. *c*. wird also durch den Erfolg des vierten, welcher nicht die Durchschnittszahl von *a*. und *b*. ergab, werthlos gemacht, der hier eingeschlagene Weg der quantitativen Bestimmung also als ebenso untauglich erwiesen, wie die Schwefelbestimmungen. Gegen Reagentien, welche bisher zur Untersuchung des Senföles angewendet wurden, Schwefelsäure u. Natronlauge, verhielt sich das natürliche Oel vollkommen gleich. Auch Nessler'sche Lösung, ammoniakalisches Bleiacetat, Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung (behufs Auffindung von Sulphiden) ergab keine Verschiedenheiten, wenn das künstliche Oel nicht sehr reich an verunreinigenden Schwefelkörpern war. Kupfersulphat und Guajactinctur wurde durch alle sofort blau gefärbt. Kurz, objectiv liess sich ein gutes künstliches Senföl von dem natürlichen nicht so unterscheiden, dass ein Zusatz von ersterem zu letzterem zu entdecken gewesen wäre. Wohl aber war das künstliche Oel, gutes wie schlechtes, durch den Geruch noch sehr wohl von dem natürlichen zu unterscheiden. Während jedoch zwischen der schlechten künstlichen Handelswaare und dem natürlichen Oele der Vergleich entschieden zu Gunsten des letzteren ausfiel, musste man bei dem guten Kunstproduct die Ebenbürtigkeit mit dem natürlichen anerkennen. Die ganze Untersuchung hatte sich daher in die Frage zugespitzt: Wie muss ein künstliches Oel beschaffen sein, um dem natürlichen für die pharmaceutische Praxis gleichwerthig zu sein? Nach allen bisherigen Erfahrungen konnte nur die Thiosinamminreaction hinreichend Anhaltspunkte bieten, um die Tauglichkeit eines Senföles festzustellen. Es wurden daher gleichlaufende Versuche mit verschiedenen Senfölen nach folgender Vorschrift gemacht: 1 Grm. Senföl wurde in einem Glase von 15 Grm. Gehalt mit 3 Grm. Wasser und 3 Grm. Liquor Ammon. caust. gemischt und mittels eines Korkes, welcher durch Bindfaden befestigt wurde, sorgfältig verschlossen, unter öfterem Umschütteln während einer halben Stunde in das Dampfbad direct in den Dampf gehängt, oder im Wasserbade gekocht. Die Resultate waren folgende:

1. Natürliches Oel, Lösung fast vollkommen, nur geringe Flockenabscheidung. 2. Brauchbares künstliches Oel, wie 1. 3. Uebelriechendes künstliches Oel, gelöst bis auf einen an der Oberfläche schwimmenden Tropfen. 4. No. 2 mit 5 p. c. Nitrobenzol, ein Tropfen blieb ungelöst am Boden. 5. No. 2 mit 5 p. c. Petroleum, Tropfen an der Oberfläche. 6. No. 2 mit 5 p. c. käuflichem Benzylchlorid, Tropfen an der Oberfläche. 7. No. 2 mit 5 p. c. Bromäthyl, Lösung wie bei 1. 8. No. 2 mit 5 p. c. Monochlorbenzol, Tropfen an der Oberfläche. 9. No. 2 mit 5 p. c. Amylalkohol, Tropfen an der Oberfläche. 10. No 2 mit 2 p. c. Schwefelkohlenstoff, Lösung wie bei 1. Mit Schwefelsäure schwach angesäuert, entwickelte 1, 3 u. 10 Schwefelwasserstoff; sämmtliche Proben gaben mit Eisenchlorid Rhodanreaction. Der Geruch war bei allen nach dem Ansäuren sehr charakteristisch. Während 1 nach Senfsamen, 2 eigenthümlich ätherisch, kaum an Schwefelkörper erinnernd, 3 ekelhaft nach Schwefelkörpern, 10 nach Schwefelwasserstoff roch, erkannte man bei 4, 5, 6, 7, 8, 9 die Zusätze deutlich am Geruche. 6, 7 gab nach dem Abdampfen und Glühen mit Natriumcarbonat und Salpeter mit Silbernitrat Halogenreaction. Vf. schlägt daher vor, an ein künstliches Senföl, welches pharmaceutische Verwendung finden soll, folgende Anforderungen zu stellen: Es muss farblos, klar und in Alkohol ohne Trübung löslich sein. Mit 3 Thln. Wasser und 3 Thln. Ammoniakflüssigkeit von 10 p. c. bei 100° unter zeitweiligem Schütteln etwa $^1/_2$ Stunde digerirt, darf, so lange die Flüssig-

keit heiss ist, nur eine unbedeutende flockige Masse ungelöst bleiben, keinenfalls aber bei Anwendung von 1 Grm. Substanz die ungelöste Menge Oel die Grösse eines gewöhnlichen Tropfens erreichen. Das Reactionsproduct muss frei sein von Schwefelammonium. Nach dem Ansäuern darf die erhaltene Flüssigkeit keinen unangenehm auffallenden Geruch, in Sonderheit nicht nach Schwefelkörpern besitzen. Wenn ein Senföl so beschaffen ist, so enthält es nicht: Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, fremde ätherische Oele, hochgegliederte Alkohole, Nitro- oder Halogen-Abkömmlinge der aromatischen Reihe, Kohlenwasserstoffsulphide und Hydrosulphide. Gelöst werden durch das Ammoniak, so dass sie übersehen werden können, nur Halogenderivate der Fettkohlenwasserstoffe und zusammengesetzte Aether. Das Vorhandensein der ersteren kann an dem Halogengehalte des ammoniakalischen Reactionsproductes erkannnt werden nach vorbereitender Behandlung desselben mit Natriumcarbonat und Salpeter. (Direct lässt sich Chlor in Folge des Rhodangehaltes nicht gut nachweisen.) Zur Auffindung von zusummengesetzten Aethern bedarf es einer grösseren Quantität Material und Anwendung von Destillationsapparaten Es ist jedoch kaum anzunehmen, dass derartige Flüssigkeiten im Senföle vorkommen werden. Für natürliches Senföl können die Anforderungen ähnlich gestellt werden, nur muss man hier die Schwefelammoniumbildung unbeanstandet lassen, da dieselbe dem natürlichen Oele eigenthümlich ist. (Arch. [3] 11. 306.)

Darstellung von hochmanganhaltigem Spiegeleisen, nach P. W. Für die Darstellung von hochmanganhaltigem Spiegeleisen, welche für viele deutschen Hüttenworke, besonders die des Siegerlandes, eine Frage von der grössten Wichtigkeit ist, hat WEDDING sehr bemerkenswerthe Vorschläge gemacht (Oesterr. Zeitschr. **25**. 313): Zerkleinerung der Erze (wozu noch mechanische Aufbereitung kommen könnte), Mischung, folgende Sinterung, Benutzung hoher Temperaturen, Kalkzuschlag, Zusatz manganhaltiger Schlacken im Hohofen. Diese Vorschläge verdienen jedenfalls die Prüfung der Hüttenleute, und wird sich ihre Anwendbarkeit nach localen Verhältnissen richten. Neben der hier vorgeschlagenen Methode zur möglichst vollständigen Gewinnung des Mangans aus den zugeschlagenen Manganerzen schlägt Verf. den Hüttenleuten noch folgendes Verfahren vor: Man mengt die als Zuschläge zum Spatheisensteine bestimmten zerkleinerten Manganerze mit etwas Holzkohlenpulver, hinreichend zur Reduction der Manganerze, und 10 p. c. phosphorfreien Roheisengranalien (Eisenfeile, Wascheisen etc., wenn phosphorfrei, thun dieselben Dienste) Dieses innige Gemenge von Manganerzen, Roheisengranalien und Holzkohlen wird mit etwas gelöschtem Kalke, soviel nöthig ist zum Binden der Masse, zu Steinen gepresst und getrocknet. Bei dem Verschmelzen der Spatheisensteine im Hohofen mit möglichst hohem Kalkzuschlage und hoch erhitztem Winde werden diese manganhaltigen Zuschläge zugesetzt, und jedenfalls der grösste Theil des Mangans aus letzteren reducirt und in das Spiegeleisen übergeführt.

Zu der Empfehlung dieser Methode wird Vf. durch die Erfahrungen geführt, welche bei der Darstellung von Ferromangan von ihm gemacht worden sind. Bei Zusatz von 10 p. c. Roheisen bei der reducirenden Schmelzung der Manganerze in Tiegeln gelingt diese so vollständig, dass 80 p. c. und mehr des sämmtlichen in diesen Erzen enthaltenen Manganmetalles gewonnen wurden. Macht man dieselbe Reductionsschmelzung ohne Eisenzuschlag, so wird bedeutend viel weniger Manganmetall aus den Manganerzen ausgebracht, eine viel stärkere Hitze erfordert, viel mehr Coakes und Tiegel verbraucht. Der Vorgang bei der ersteren Reduction mit Eisenzuschlag ist folgender: Die einzelnen Roheisentheilchen schmelzen und nehmen die nächsten kleinen Theilchen des reducirten Mangans auf, dann wieder weitere Theilchen, und sammeln dieselben zu einem grösseren Regulus; ohne diese Sammlung würden die reducirten Manganpartikelchen sehr schwer und unvollständig zusammenschmelzen. Bei der Reduction ohne Eisenzuschlag wird in der That der grösste Theil des schon reducirten Metalles zerstreut in der Schlacke bleiben und verloren gehen, nur der kleinere Theil zu einem Regulus gesammelt und als Metall gewonnen.

Bei der Erzeugung von Ferromangan in Schacht- oder Flammöfen, direct ohne Tiegel, findet derselbe Vorgang Statt: Verschmilzt man eisenhaltige Manganerze ohne Zusatz von metallischem Eisen, so wird der weitaus grösste Theil des Mangans verschlackt und nur sehr wenig Ferromangan ausgebracht, während bei Zuschlag von metallischem Eisen das Ausbringen von Manganmetall viel grösser und der Verlust durch Verschlackung viel geringer ist.

Wo die Holzkohlen zu theuer sind, kann man anstatt derselben auch reine magere Steinkohlen oder Coakes zu dem Gemenge mit den Manganerzen verwenden.

Betrachten wir nun die Vorgänge bei der Production von Spiegeleisen aus Spatheisenstein mit Zusatz von Manganerzen: In der Reductionszone wird das oxydirte Mangan nur zu Oxydul u. erst in der Kohlungszone des Hohofens zu Metall reducirt. Diese reducirten feinen Manganthеilchen schmelzen in diesem Theile des Hohofens noch nicht, eine Sammlung und Aufnahme derselben durch die reducirten Eisentheilchen des Spatheisensteines kann nicht Statt finden, weil diese Eisentheilchen noch nicht genug Kohle aufgenommen haben und deshalb nicht schmelzen. So rücken die porösen fein zertheilten Manganthеilchen in die Schmelzzone, dann in die Oxydationszone des Hohofens, wo der grösste Theil derselben, durch Kohlensäure und Sauerstoff schnell oxydirt, von der Schlacke aufgenommen, nur der kleinste Theil des Manganmetalles von dem schmelzenden Roheisen aufgenommen und in dem Herde gesammelt wird. — Anders wird sich die Sache verhalten, wenn man die Manganerze innig mit Roheisengranalien (zerkleinert) und etwas Kohle mengt. Es findet dann auch in der Kohlungszone des Hohofens die Reduction des Manganoxyduls zu Manganmetall Statt.

hierauf sogleich schmelzen die kleinen Roheisengranalien (weisses Roheisen soll bei 1050°, graues bei 1200° C. schmelzen, während der Schmelzp. des Schmiedeeisens, also auch das der aus Eisenerzen im Hohofen frisch reducirten Eisentheilchen, erst bei 1500 bis 1600° C. liegen soll), nehmen die in Berührung mit ihnen stehenden Manganthelichen grösstentheils auf und führen sie gesammelt und geschützt vor Oxydation in flüssigem Zustande durch die Schlacke- und Oxydationszone in den Ofenherd. Dass aus Manganerzen das Manganmetall grösstentheils früher reducirt wird, als die Roheisengranalien schmelzen, ist durch die Fabrication des Ferromangans in Tiegeln bewiesen, weil bei diesem Processe die geschmolzenen Roheisentheile fast alles Manganmetall aufnehmen und in einen Regulus sammeln; wäre das Manganoxydul noch nicht zu Metall reducirt, so würden die geschmolzenen Eisenkügelchen dasselbe nicht aufnehmen können und das Ausbringen an Manganmetall wäre ein sehr viel geringeres, als es in der That ist.

Um den Mangangehalt der bei der Spiegeleisenfabrication zugeschlagenen Manganerze möglichst vollständig zu gewinnen, ist also nach des Vfs. Ansicht unbedingt nothwendig, eine Substanz zuzuschlagen, welche die schon reducirten Manganmetallpartikelchen, welche sehr schwer schmelzbar sind, sammelt und geschützt vor Oxydation in den Herd führt.

Als solchen Sammler und Beschützer wird man am billigsten und zweckmässigsten die beim Hohofenprocesse selbst fallenden Abfälle des Roh- und Spiegeleisens wählen, welche ja ohnedies im Hohofen wieder umgeschmolzen werden müssen. Ob eine Mischung der Manganerze mit reducirender Kohle nothwendig ist, oder ob die Cokes und Gase des Hohofens die Reduction des Manganmetalles vollständig bewirken, wird durch die Praxis entschieden werden. Für die ersten Versuche würde Vf. jedoch einen Zusatz von Kohle zu der Mischung empfehlen. Jedenfalls wird diese Kohle im Hohofen ebenso gut ihre reducirende und erhitzende Wirkung ausüben, wie die Schmelzcokes, also keine höhere Ausgabe erfordern.

Erwägt man reiflich die vorgeschlagene Methode, so wird man finden, da die Eisengranalien und Kohlen keine Extra-Ausgabe erfordern, dass sie auf dem billigsten Wege zum Ziele führt. Die ganzen Kosten bestehen in den Ausgaben für die Zerkleinerung und Mischung von Manganerzen mit Eisengranalien und vielleicht etwas Kohle, und diese fallen gar nicht ins Gewicht gegen den bedeutend höheren Mangangehalt des Spiegeleisens, sowie das Mehrgewicht desselben durch das Mehr an Manganmetall. Vergleicht man dieses Verfahren ferner mit den im Siegener Bezirks-Verein deutscher Ingenieure am 12. März 1877 besprochenen Methoden, wonach die ganze Schmelzmasse zerkleinert, gemengt und zusammengebacken werden soll, so erfordert ersteres Verfahren viel weniger Vorbereitungen. Nimmt man bei einem grossen Hohofen, nach den Vorschlägen Beckers's die ganze Beschickung zu zerkleinern, an: täglich 70,000 Kgrm. gerösteten Spatheisenstein mit 20 p. c. oder 14,000 Kgrm. Manganerzen, ferner 20 p. c. manganhaltige Sipgulosilicatschlacke = 14,000 Kgrm. (Annahme), 5 p. c. gelöschten Kalk = 3500 Kgrm. zum Binden der Mischung, so ergiebt sich eine Masse von 111,500 Kgrm. täglich zu pulverisiren, mischen und zusammenzubacken. Nach der vom Vf. vorgeschlagenen Methode sind die 70,000 Kgrm. Spatheisenstein wie gewöhnlich zu verschmelzen, an Zuschlägen 14,000 Kgrm. Manganerze mit 10 p. c. = 1400 Kgrm. Roheisengranalien und vielleicht 1400 Kgrm. Kohle, 5 p. c. Kalk = 700 Kgrm., im Ganzen also eine Masse von 17,500 Kgrm. täglich zu pulverisiren, zu mischen und zusammenzubacken, also noch nicht $^1/_6$ der oben nothwendigen Mengen.

Einer weiteren Empfehlung an die Hüttenleute zur praktischen Prüfung des hier vorgeschlagenen Verfahrens bedarf es nach dem Gesagten nicht. Die Ausführung im Grossen allein kann die Richtigkeit desselben beweisen. (Oesterr. Ztschr. **25**. 441.)

Technische Notizen.

Schwefelsäurefabrication, von J. Neale. (Engl. Pat.) Wasserfreie einfach oder zweifach schwefelsaure Salze werden in thönernen Retorten der Destillation unterworfen und das aus Schwefligsäure und Sauerstoff bestehende Destillationsproduct über erhitzten Platinschwamm oder sonst eine Substanz, welche die genannten Gase zu Schwefelsäureanhydrid zu vereinigen vermag, geleitet. Das entstandene Anhydrid wird entweder für sich oder in gewöhnlicher Schwefelsäure aufgefangen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1760.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Gieseeke & Devrient in Leipzig.

REGISTER.

Dritte Folge. Achter Jahrgang. 1877.

I. Sach-Register.

Autoren-Register.

Berichtigungen.

1877. S. 15, Z. 20 v. o. l. Hierzu erwähnt Hager einen Fall, welcher etc.
— S. 57, Z. 1 v. o. l. Raffinationsapparate statt Rectificationsapparate.
— S. 215, Z. 17 v. u. statt 366 l. 3,66.
— S. 320, Z. 21 v. o. statt Reitton l. Britton.
— S. 339, Z. 21 v. o. statt Lithium l. Lepidolith.
— S. 358, Z. 5 v. u. statt Shmith l. Smith.
— S. 371, Z. 1 v. o. ergänze Constitution des Radicals C_3H_5 im Eugenol und Anethol.
— S. 392, Z. 26 v. o. statt Bievrit l. Lievrit.
— S. 695, Z. 15. u. 29 v. u. statt Körperverletzung l. Nervenverletzung.

LEIPZIG,

DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.